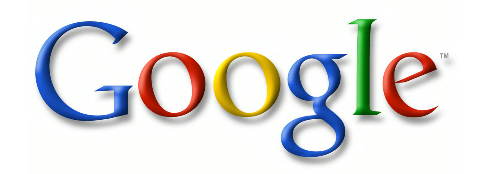



3 3433 06272320 4

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1862.

... de Mallet-Bachelier, rue de Seine-Saint-Germain, 10,
près l'Institut.



ANNALES

DE

E ET DE PHYSIQUE,

PAR

UL, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, DE SENARMONT.

AVEC

UNE REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Publiés à l'étranger;

PAR MM. WURTZ ET VERDET.

TROISIÈME SÉRIE. — TOME LXIV.

PARIS,
VICTOR MASSON ET FILS,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
RUE DE SEINE-SAINT-GERMAIN, 10, PRÈS L'INSTITUT.

1862.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

MÉMOIRE

SUR

LES CORPUSCULES ORGANISÉS QUI EXISTENT DANS L'ATMOSPHÈRE,

EXAMEN DE LA DOCTRINE DES GÉNÉRATIONS SPONTANÉES,

PAR M. L. PASTEUR (1).

CHAPITRE PREMIER.

HISTORIQUE (2).

Dans l'antiquité et jusqu'à la fin du moyen âge tout le monde croyait à l'existence des générations spontanées.

(1) Les principaux résultats de ce Mémoire ont été présentés à l'Académie des Sciences, dans ses séances des 6 février, 7 mai, 3 septembre, 12 novembre 1860. J'ai fait connaître ceux du chapitre II à la Société Chimique de Paris dans sa séance du 9 décembre 1859.

(2) Le lecteur pourra remarquer que l'une de mes préoccupations dans ce chapitre historique a été de rendre à chaque expérimentateur la part de progrès qui lui est due. Mais j'ai mis le même soin à ne pas confondre un progrès véritable, soit avec les nombreuses dissertations auxquelles le sujet a donné lieu, soit avec ces expériences d'une exactitude équivoque qui embarrassent au lieu d'aplanir la marche de la science. Dans ces sortes de

Aristote dit que tout corps sec qui devient humide et tout corps humide qui se sèche, engendrent des animaux.

Van Helmont décrit le moyen de faire naître des souris.

Beaucoup d'auteurs indiquaient encore au XVIIe siècle la manière de faire produire des grenouilles au limon des marais, ou des anguilles à l'eau de nos rivières (1).

De pareilles erreurs ne pouvaient supporter longtemps l'esprit d'examen qui s'empara de l'Europe au XVIe et au XVIIe siècle.

Redi, membre célèbre de l'Académie *del Cimento*, fit voir que les vers de la chair en putréfaction étaient des larves d'œufs de mouches. Ses preuves étaient aussi simples que décisives, car il montra qu'il suffisait d'entourer d'une gaze fine la chair en putréfaction pour empêcher d'une manière absolue la naissance de ces larves.

Le premier également, Redi reconnut dans les animaux qui vivent dans d'autres animaux, des mâles, des femelles, des œufs.

On surprit dans leur opération, disait plus tard Réaumur, ces mouches qui déposent leurs œufs dans les fruits, et l'on sut, lorsqu'on voyait un ver dans une pomme, que ce n'était pas la corruption qui l'avait engendré, mais au contraire que le ver est la cause de la corruption du fruit (2).

Mais bientôt, dans la seconde partie du XVIIe siècle et la première moitié du XVIIIe, se multiplièrent à l'envi les observations microscopiques. La doctrine des générations spontanées reparut alors. Les uns ne pouvant s'expliquer

---

questions ressassées par tant d'esprits depuis des siècles, toutes les vues à priori, tous les arguments que peuvent fournir l'analogie ou les faits indirects, toutes les hypothèses, se sont fait jour. Ce qui importe, c'est de prouver rigoureusement, c'est d'instituer des expériences *dégagées de toute confusion née des expériences mêmes*.

(1) *Voir* LEEWENHOECK, *Epistola* 75; 1692.

(2) FLOURENS, *Histoire des travaux et des idées de Buffon*, p. 78; 1844.

l'origine de ces êtres si variés que le microscope faisait apercevoir dans les infusions des matières végétales ou animales, et ne voyant chez eux rien qui ressemblât à une génération sexuelle, furent portés à admettre que la matière qui avait eu vie, conservait après la mort une vitalité propre, sous l'influence de laquelle ses parties disjointes se réunissaient de nouveau, dans certaines conditions favorables, avec des variétés de structure et d'organisation que ces conditions mêmes déterminaient.

D'autres, au contraire, ajoutant par l'imagination aux résultats merveilleux que le microscope leur faisait découvrir, croyaient voir des accouplements dans ces infusoires, des mâles, des femelles, des œufs, et se posaient en adversaires déclarés de la génération spontanée.

Il faut le reconnaître, les preuves à l'appui de l'une ou de l'autre de ces opinions ne soutenaient guère l'examen.

La question en était là lorsque parut à Londres, en 1745, un ouvrage de Needham, observateur habile et prêtre catholique d'une foi vive, circonstance qui, dans un tel sujet, s'offrait comme un garant de la sincérité de ses convictions.

La doctrine des générations spontanées était appuyée, dans cet ouvrage, sur des faits d'un ordre tout nouveau, je veux parler des expériences sur les vaisseaux hermétiquement clos, préalablement exposés à l'action de la température. C'est Needham, en effet, qui eut le premier l'idée de pareils essais.

Deux années ne s'étaient pas écoulées depuis la publication des recherches de Needham, que la Société Royale de Londres l'admettait au nombre de ses membres. Plus tard, il devint l'un des huit associés de l'Académie des Sciences.

Mais ce fut surtout par l'appui qu'il reçut du système de Buffon sur la génération, que l'ouvrage de Needham eut un grand retentissement.

Les trois premiers volumes de Buffon de l'édition in-4° publiée de son vivant parurent en 1749. C'est dans le second

volume de cette édition, quatre années après le livre de Needham, que Buffon expose son système des molécules organiques, et qu'il défend l'hypothèse des générations spontanées. Il est présumable que les résultats de Needham eurent une grande influence sur les vues de Buffon, car c'est à l'époque même où l'illustre naturaliste rédigeait les premiers volumes de son ouvrage, que Needham fit un voyage à Paris, durant lequel il fut le commensal de Buffon et pour ainsi dire son collaborateur.

Les idées de Needham et de Buffon eurent leurs partisans et leurs détracteurs. Elles se trouvaient en opposition avec un autre système fameux, celui de Bonnet, sur la préexistence des germes. La lutte était d'autant plus vive qu'elle pouvait paraître plus légitime aux deux partis. Nous savons aujourd'hui que la vérité n'était ni d'un côté ni de l'autre. Et puis, c'était encore le temps où l'on dissertait volontiers à perdre haleine sur des systèmes, sur des vues spéculatives.

Il y avait en quelque sorte deux hommes d'un esprit opposé dans Buffon, l'un qui aujourd'hui avouera sans détours qu'il cherche une hypothèse pour ériger un système, et qui, le lendemain, écrira la belle préface de sa traduction de la *Statique chimique des végétaux* de Hales, où la nécessité de l'expérience est placée à la hauteur qui convient. Ces deux côtés du génie de Buffon se retrouvent à des degrés divers dans tous les savants de son époque.

Mais les conclusions de Needham ne tardèrent pas à être soumises à une vérification expérimentale. Il y avait alors en Italie l'un des plus habiles physiologistes dont la science puisse s'honorer, le plus ingénieux, le plus difficile à satisfaire, l'abbé Spallanzani.

Needham, ainsi que je le rappelais tout à l'heure, avait appuyé la doctrine des générations spontanées sur des expériences directes fort bien imaginées. L'expérience seule pouvait condamner ou absoudre ses opinions. C'est ce que

Spallanzani comprit très-bien. « Dans plusieurs villes d'Italie, dit-il, on a vu des partis formés contre l'opinion de M. de Needham ; mais je ne crois pas que personne ait jamais songé à l'examiner par la voie de l'expérience. »

Spallanzani publia à Modène, en 1765, une dissertation dans laquelle il réfutait les systèmes de Needham et de Buffon. Cet ouvrage fut traduit en français, probablement à la demande de Needham, car l'édition qui en fut donnée en 1769 est accompagnée de notes rédigées par lui, où il répond à toutes les objections de Spallanzani.

Ce dernier, frappé sans doute de la justesse des critiques de Needham, se remit à l'œuvre de nouveau, et fit bientôt paraître ce bel ensemble de travaux dont il nous a transmis les détails dans ses *Opuscules physiques* (1).

Il serait sans utilité de présenter un historique complet de la querelle des deux savants naturalistes. Mais il importe de bien préciser la difficulté expérimentale à laquelle ils appliquèrent plus particulièrement leurs efforts, et de rechercher si ce long débat avait éloigné tous les doutes. C'est ce que l'on croit généralement. Spallanzani est volontiers regardé comme l'adversaire victorieux de Needham. Si ce jugement était fondé, n'y aurait-il pas lieu de s'étonner qu'il y eût encore de nos jours de si nombreux partisans de la doctrine des générations spontanées? Dans les sciences, l'erreur n'est-elle pas plus prompte à s'effacer, même dans des questions de cet ordre, lorsqu'elle a été bien réellement démasquée par l'expérience? N'est-il pas à craindre, si on la voit renaître de bonne foi, que sa défaite n'ait été qu'apparente? Un examen impartial des observations contradictoires de Spallanzani et de Needham sur le point le plus délicat du sujet, va nous montrer, en effet, contrairement

---

(1) Spallanzani, *Opuscules de Physique animale et végétale*, traduits de l'italien, par Jean Sennebier; 1777.

à l'opinion généralement admise, que Needham ne pouvait en toute justice abandonner sa doctrine en présence des travaux de Spallanzani.

J'ai dit que Needham était l'auteur des expériences relatives à ce que l'on observe dans les vases clos, exposés préalablement à l'action du feu.

« M. de Needham, dit Spallanzani, nous assure que les expériences ainsi disposées ont toujours réussi fort heureusement entre ses mains, c'est-à-dire que les infusions ont montré des Infusoires, et que c'est là ce qui a mis le sceau à son système.

» Si, après avoir purgé, ajoute Spallanzani, par le moyen du feu, et les substances que l'on met dans les vases et l'air contenu dans ces mêmes vases, on porte encore la précaution jusqu'à leur ôter toute communication avec l'air ambiant, et que, malgré cela, à l'ouverture des fioles, on y trouve encore des animaux vivants, cela deviendra une forte preuve contre le système des ovaires; *j'ignore même ce que ses partisans pourront y répondre.* »

Je souligne ces derniers mots afin de montrer que Spallanzani plaçait dans le résultat des expériences ainsi conduites le critérium de la vérité ou de l'erreur. Or nous allons voir par la citation suivante, extraite des notes de Needham, que tel était également l'avis de ce dernier. Voici en effet un passage des remarques de Needham sur le chapitre X de la première dissertation de Spallanzani :

« Il ne me reste plus, dit Needham, qu'à parler de la dernière expérience de Spallanzani, qu'il regarde lui-même comme la seule de toute sa dissertation qui paraît avoir quelque force contre mes principes.

» Il a scellé hermétiquement dix-neuf vases remplis de différentes substances végétales, et il les a fait bouillir, ainsi fermés, pendant l'espace d'une heure. Mais de la façon qu'il a traité et mis à la torture ses dix-neuf infusions végétales, il est visible que non-seulement il a beaucoup

affaibli, ou peut-être totalement anéanti la *force végétative* des substances infusées, mais aussi qu'il a entièrement corrompu, par les exhalaisons et par l'ardeur du feu, la petite portion d'air qui restait dans la partie vide de ses fioles. Il n'est pas étonnant par conséquent que ses infusions ainsi traitées n'aient donné aucun signe de vie. Il en devait être ainsi.

» Voici donc ma dernière proposition et le résultat de tout mon travail en peu de mots : Qu'il se serve en renouvelant ses expériences de substances suffisamment cuites pour détruire tous les prétendus germes qu'on croit attachés ou aux substances mêmes ou aux parois intérieures, ou flottant dans l'air du vase ; qu'il scelle ses vases hermétiquement, en y laissant une certaine portion d'air sans le bouleverser ; qu'il les plonge ensuite dans l'eau bouillante pendant quelques minutes, le temps seulement qu'il faut pour durcir un œuf de poule et pour faire périr les germes ; en un mot qu'il prenne toutes les précautions qu'il voudra, pourvu qu'il ne cherche qu'à détruire les prétendus germes étrangers qui viennent du dehors, et je réponds qu'il trouvera toujours de ces êtres vitaux microscopiques en nombre suffisant pour prouver mes principes. S'il ne trouve à l'ouverture de ses vases, après les avoir laissés reposer le temps nécessaire à la génération de ces corps, rien de vital ni aucun signe de vie, en se conformant à ces conditions, j'abandonne mon système et je renonce à mes idées. C'est, je crois, tout ce qu'un adversaire judicieux peut exiger de moi. »

Voilà certes la discussion bien nettement limitée entre Needham et Spallanzani. C'est dans le chapitre III du tome I[er] de ses *Opuscules* que Spallanzani aborde la difficulté décisive. Et quelle est sa conclusion ? Pour supprimer toute production d'Infusoires, il est nécessaire de maintenir trois quarts d'heure les infusions à la chaleur de l'eau

bouillante (1). Or cette durée obligée d'une température de 100° pendant trois quarts d'heure ne justifiait-elle pas les craintes de Needham sur une altération possible de l'air des vases? Il aurait fallu tout au moins que Spallanzani joignît à ses expériences une analyse de cet air. Mais la science n'était pas encore assez avancée; l'eudiométrie n'était pas encore créée. La composition de l'air atmosphérique était à peine connue (2).

Les résultats des expériences de Spallanzani sur le point le plus délicat de la question conservaient donc aux objections de Needham toute leur valeur. Bien plus, celles-ci se trouvèrent légitimées, au moins en apparence, par les progrès ultérieurs de la science.

Appert appliqua à l'économie domestique les résultats des expériences de Spallanzani effectuées selon la méthode de Needham. Par exemple, l'une des expériences du savant Italien consiste à introduire des petits pois avec de l'eau dans un vase de verre que l'on ferme ensuite hermétiquement, après quoi on le maintient dans l'eau bouillante pendant trois quarts d'heure. C'est bien le procédé d'Appert. Or Gay-Lussac, voulant se rendre compte de ce procédé, le

---

(1) « Je réussis, dit Spallanzani, à me procurer ensuite des vases qui résistèrent mieux à l'action du feu, et je parvins à leur faire éprouver une ébullition plus longue, en n'y mettant qu'une petite dose des infusions dont j'ai parlé; sans cette précaution, j'étais encore sûr de voir sauter tous mes vases. Mais, pour ne pas perdre un temps précieux dans de trop petits détails, je rapporterai seulement le résultat de mes observations. L'ébullition d'une demi-heure ne fut pas un obstacle à la naissance des animalcules du dernier ordre qui peuplèrent toujours plus ou moins tous les vases exposés à son action pendant tout ce temps-là; mais l'ébullition pendant trois quarts d'heure ou même pendant un temps un peu moindre, eut la force de priver entièrement d'animalcules les six infusions. » (SPALLANZANI, *Opuscules*, t. I, p. 39.)

(2) La première dissertation de Spallanzani est de 1763. Ses *Opuscules* parurent pour la première fois en 1776. La découverte de la composition de l'air par Lavoisier est de 1774.

soumit à divers essais dont il consigna les résultats dans l'un de ses Mémoires le plus fréquemment cités.

Les extraits suivants du travail de Gay-Lussac ne laissent aucun doute sur l'une des opinions de l'illustre physicien, opinion qui a passé dans la science entière et incontestée.

« On peut se convaincre, dit Gay-Lussac, en analysant l'air des bouteilles dans lesquelles les substances (bœuf, mouton, poisson, champignons, moût de raisin) ont été bien conservées, qu'il ne contient plus d'oxygène, *et que l'absence de ce gaz est par conséquent une condition nécessaire pour la conservation des substances animales et végétales* (1).

Les craintes de Needham sur une altération de l'air des vases dans les expériences de Spallanzani se trouvaient justifiées par ce fait de l'absence de l'oxygène dans les conserves d'Appert.

---

(1) Gay-Lussac ajoute plus loin : « Lorsqu'on laisse l'urine en contact avec une petite quantité d'air, elle en absorbe l'oxygène assez promptement et sa décomposition s'arrête ensuite; mais si on lui en donne une quantité suffisante, il se forme beaucoup de carbonate d'ammoniaque, et il se dépose presque toujours, avec le phosphate de chaux, du phosphate ammoniaco-magnésien. »

C'est encore dans ce Mémoire de Gay-Lussac que l'on trouve l'expérience suivante, si souvent rappelée.

« J'ai pris du lait de vache et je l'ai exposé tous les jours ensuite à la température de l'ébullition de l'eau saturée de sel. Deux mois après, il était parfaitement conservé. »

Ce travail de Gay-Lussac a exercé sur les esprits, dans la question qui nous occupe, une influence considérable.

Gay-Lussac trouve que l'air des conserves d'Appert est privé d'oxygène. Cela peut être après une longue durée de conservation des matières, ou lorsque la quantité des substances organiques est très-grande par rapport au volume de l'air. Mes propres expériences serviront même à expliquer ce résultat. Mais certainement il n'est pas général, et dans tous les cas l'interprétation que Gay-Lussac donna à ce fait est erronée. *L'absence d'oxygène*, dit-il, *est une condition nécessaire pour la conservation des substances animales et végétales.* Cette opinion, qui eut une influence particulière sur les théories de la fermentation et des générations spontanées, n'était pas une conséquence obligée, comme le pensait Gay-Lussac, de ses observations sur la composition de l'air des conserves d'Appert.

Mais une expérience du Dr Schwann vint apporter dans la question un progrès très-notable. Dans le mois de février 1837, M. Schwann publia les faits suivants : Une infusion de chair musculaire est mise dans un ballon de verre; on ferme ensuite le ballon à la lampe, puis on l'expose tout entier à la température de l'eau bouillante, et, après son refroidissement, on l'abandonne à lui-même. Le liquide ne se putréfie pas. Jusque-là rien de bien nouveau. C'est l'une des expériences de Spallanzani, ou mieux une conserve d'Appert. Mais il était désirable, ajoute M. Schwann, de modifier l'essai de telle manière qu'un renouvellement de l'air devînt possible, avec cette condition toutefois que le nouvel air fût préalablement chauffé comme l'est celui du ballon à l'origine. Alors M. Schwann répète l'expérience précédente en adaptant au col du ballon un bouchon percé de deux trous traversés par des tubes de verre coudés et recourbés, de manière que leurs courbures soient plongées dans des bains d'alliage fusible entretenus à une température voisine de celle de l'ébullition du mercure. A l'aide d'un aspirateur on renouvelle l'air, qui arrive froid dans le ballon, mais après avoir été échauffé en passant dans la portion des tubes entourés d'alliage fusible. On commence l'expérience en faisant bouillir le liquide. Le résultat est le même que dans les expériences de Spallanzani et d'Appert. Il n'y a pas d'altération du liquide organique.

L'air chauffé, puis refroidi, laisse donc intact du jus de viande qui a été porté à l'ébullition. C'était là un grand progrès, parce que cela donnait gain de cause à Spallanzani contre Needham. Cela répondait à toutes les craintes de ce dernier sur l'altération possible de l'air dans les expé-
…s de Spallanzani : cela détruisait enfin l'assertion de
…sac sur le rôle de l'oxygène dans les procédés de
…Appert et dans la fermentation alcoolique.
…ce dernier point il y avait des doutes à

garder; en effet, dans ce même travail du Dr Schwann, outre l'expérience sur le bouillon de viande, laquelle touchait à la cause de la putréfaction, il y en a une autre relative à la fermentation alcoolique, et qu'il faut rappeler. L'auteur remplit quatre flacons d'une solution de sucre de canne mêlée à de la levûre de bière; puis, après les avoir bien bouchés, il les place dans l'eau bouillante, et les renverse ensuite sur la cuve à mercure. Après leur refroidissement, il y fait arriver de l'air, de l'air ordinaire dans deux d'entre eux, de l'air calciné dans les deux autres. Au bout d'un mois, il y eut fermentation dans les flacons qui avaient reçu l'air ordinaire; elle ne s'était pas encore manifestée dans les deux autres après deux mois d'attente. Mais en répétant ces expériences, je trouvai, dit-il, qu'elles ne réussissent pas toujours aussi bien, et que quelquefois la fermentation ne se déclare dans aucun des flacons, par exemple lorsqu'on les a maintenus trop longtemps dans l'eau bouillante, et quelquefois d'autre part le liquide fermente dans les flacons qui ont reçu de l'air calciné.

En résumé, l'expérience du Dr Schwann relative à la putréfaction du bouillon est très-nette. Mais en ce qui concerne la fermentation alcoolique, la seule fermentation qui fût assez bien connue en 1837, à l'époque du travail de M. Schwann, les expériences du savant physiologiste étaient contradictoires, et cependant on venait d'apprendre, par les observations de M. Cagniard de Latour et par celles de M. Schwann lui-même, que la fermentation vineuse était déterminée par un ferment organisé.

Combien plus ces obscurités de la question, en ce qui touche la fermentation alcoolique, ne furent-elles pas accrues, lorsque, postérieurement, les chimistes étudièrent un grand nombre de fermentations où l'on n'avait pu découvrir aucun ferment organisé, et dont la cause était universellement attribuée à des actions de contact, à des phénomènes d'entraînement ou de mouvement communiqué

produits par des matières azotées mortes en voie d'altération.

Quoi qu'il en soit, voici quelle fut la conclusion que le docteur Schwann déduisit des expériences que je viens de rapporter : « Pour la fermentation alcoolique, dit-il, comme pour la putréfaction, ce n'est pas l'oxygène, du moins l'oxygène seul de l'air atmosphérique, qui les occasionne, mais un principe renfermé dans l'air ordinaire, et que la chaleur peut détruire. »

La réserve de cette conclusion mérite d'être remarquée. On voit bien, par certains passages de son travail, que le docteur Schwann penchait à croire que, par la chaleur, il détruisait des germes; mais sa conclusion définitive ne pouvait aller et ne va pas jusque-là. Souvent, en rapportant ses expériences, les adversaires de la doctrine des générations spontanées ont affirmé que l'emploi de la chaleur n'avait d'autre but que de tuer des germes; mais ce n'était là qu'une hypothèse. Ainsi que le dit très-bien le docteur Schwann, ces expériences prouvent seulement que ce n'est pas l'oxygène, ou du moins l'oxygène seul, qui est la cause de la putréfaction et de la fermentation vineuse, mais *quelque chose* d'inconnu que la chaleur détruit. Et encore pour la fermentation vineuse, il était mal établi qu'il fût indispensable de recourir à une autre cause que celle qu'avait indiquée Gay-Lussac, savoir l'oxygène seul de l'air (1).

Les expériences du docteur Schwann ont été répétées et modifiées par plusieurs observateurs. MM. Ure et Helmholtz (2) ont confirmé ses résultats par des expériences analogues aux siennes. M. Schultze, au lieu de calciner l'air avant de le mettre au contact des conserves d'Appert,

---

(1) Voir la Note de mon Mémoire sur la fermentation alcoolique relative aux expériences de Gay-Lussac et de M. Schwann. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII, p. 369)

(2) *Journal allemand de Chimie pratique*, t. XIX, p. 186, et tome XXXI, p. 429.

le fit passer à travers des réactifs chimiques : potasse et acide sulfurique concentrés. MM. Schrœder et Dusch imaginèrent de filtrer l'air à travers du coton, au lieu de le modifier par une température élevée à la manière du docteur Schwann, ou par les réactifs chimiques énergiques, selon le procédé de M. Schultze (1).

Le premier Mémoire de MM. Schrœder et Dusch a paru en 1854, le second en 1859. Ce sont d'excellents travaux, qui ont, en outre, le mérite historique de montrer l'état de la question qui nous occupe à la date de 1859.

On savait depuis longtemps, et dès les premières discussions sur la génération spontanée, qu'une gaze fine, déjà

(1) Voici l'extrait publié dans les *Annales des sciences naturelles* sur les expériences de M. Schultze : « L'auteur remplit à moitié un flacon de cristal avec de l'eau distillée contenant diverses substances animales et végétales, puis bouche le vase à l'aide d'un bouchon traversé par deux tubes coudés, et soumet l'appareil ainsi disposé à la température de l'eau bouillante. Enfin, pendant que la vapeur s'échappait encore à travers les tubes dont nous venons de parler, il adapta à chacun d'eux un de ces petits appareils de Liebig, employés par les chimistes dans les analyses élémentaires des substances organiques, il remplit l'un d'acide sulfurique concentré, l'autre d'une solution concentrée de potasse. La température élevée avait dû nécessairement détruire tout ce qui était vivant, et tous les germes qui pouvaient se trouver dans l'intérieur du vase ou de ses ajustages, et la communication du dehors en dedans était interceptée par l'acide sulfurique d'un côté, la potasse de l'autre; néanmoins, en aspirant par l'extrémité de l'appareil où se trouvait la solution de potasse, il était facile de renouveler l'air ainsi enfermé, et les nouvelles quantités de ce fluide qui s'introduisaient ne pouvaient porter avec elles aucun germe vivant, car elles étaient forcées de passer dans un bain d'acide sulfurique concentré. M. Schultze plaça l'appareil ainsi disposé sur une fenêtre bien éclairée, à côté d'un vase ouvert, dans lequel il avait mis en infusion les mêmes substances organiques, puis il eut soin de renouveler l'air de son appareil plusieurs fois par jour pendant plus de deux mois, et d'examiner au microscope ce qui se passait dans l'infusion. Le vase ouvert se trouva bientôt rempli de Vibrions et de Monades auxquels s'ajoutèrent bientôt des Infusoires polygastriques d'un plus grand volume, et même des rotateurs; mais l'observation la plus attentive ne put faire découvrir la moindre trace d'Infusoires, de Conferves ou de moisissures dans l'infusion de l'appareil. » (*Edimburgh New Philosophical Journal*, octobre 1837 ; *Annales des sciences naturelles*, t. VIII, 2e série. Paris, 1837.)

employée avec tant de succès par Redi dans ses recherches sur l'origine des larves de la viande en putréfaction, suffisait pour empêcher, ou tout au moins pour modifier singulièrement l'altération des infusions. Ce fait même était au nombre de ceux qu'invoquaient alors de préférence les adversaires de la doctrine de la spontéparité (1).

Guidés sans doute par ces faits, et surtout, comme ils le disent expressément, par les expériences ingénieuses de M. Lœvel qui reconnut que l'air ordinaire était impropre à provoquer la cristallisation du sulfate de soude lorsqu'il avait été filtré sur du coton, MM. Schrœder et Dusch ont procédé de la manière suivante :

Un ballon de verre reçoit la matière organique. Le bouchon du ballon est traversé par deux tubes recourbés à angle droit : l'un de ces tubes communique avec un aspirateur à eau, l'autre à un large tube de 1 pouce de diamètre et de 20 pouces de longueur rempli de coton. Lorsque les communications étaient bien établies, le robinet de l'aspirateur fermé, et la matière organique placée dans le ballon, on chauffait celle-ci jusqu'à cuisson, en maintenant l'ébullition un temps suffisant, pour que tous les tubes de com-

---

(1) Extrait d'un passage de l'ouvrage de Baker, membre de la Société Royale de Londres, ouvrage intitulé : *Le Microscope à la portée de tout le monde*, traduit de l'anglais sur l'édition de 1743. Paris, 1754.

« J'ai trouvé constamment que si l'infusion (de poivre, de foin) est couverte d'une mousseline ou d'une autre toile fine, il ne s'y produit que très-peu d'animaux, mais que si l'on ôte cette couverture, elle est dans peu de jours pleine de vie... Comme les œufs de ces petites créatures sont moins pesants que l'air, il peut se faire qu'il en flotte continuellement des millions dans l'air, et que, étant portés indifféremment de tous les côtés, il en périsse un grand nombre dans les endroits qui ne conviennent pas à leur nature... Il y a des gens qui s'imaginent que les œufs de ces petits animaux sont logés dans le poivre, dans le foin, ou dans toutes les autres matières que l'on met dans l'eau ; mais si cela était, je ne saurais comprendre com-
...e si petite couverture d'une toile fine, qui n'empêche pas l'air de pé-
...ourrait empêcher ces œufs d'éclore : on doit conclure que c'est là
...on. »

munication fussent échauffés fortement par la vapeur d'eau ; alors on ouvrait le robinet de l'aspirateur que l'on entretenait jour et nuit.

Voici les résultats des premiers essais conduits de cette manière :

MM. Schrœder et Dusch ont opéré :

1° Sur la viande avec addition d'eau,

2° Sur le moût de bière,

3° Sur le lait,

4° Sur la viande sans addition d'eau.

Dans les deux premiers cas, l'air filtré à travers le coton a laissé les liqueurs intactes, même après plusieurs semaines. Mais le lait s'est caillé et pourri aussi promptement que dans l'air ordinaire, et la viande sans eau est entrée promptement en putréfaction.

« Il semble donc résulter de ces expériences, disent MM. Schrœder et Dusch, qu'il y a des décompositions spontanées de substances organiques qui n'ont besoin pour commencer que de la présence du gaz oxygène ; par exemple, la putréfaction de la viande sans eau, la putréfaction de la caséine du lait et la transformation du sucre de lait en acide lactique (fermentation lactique). Mais à côté il y aurait d'autres phénomènes de putréfaction et de fermentation placés, à tort, dans la même catégorie que les précédents, tels que la putréfaction du jus de viande et la fermentation alcoolique qui exigeraient pour commencer, outre l'oxygène, ces choses inconnues mêlées à l'air atmosphérique, qui sont détruites par la chaleur d'après les expériences de Schwann, et d'après les nôtres par la filtration de cet air à travers le coton....... Comme il reste ici encore tant de questions à décider par la voie de l'expérience, nous nous abstiendrons de déduire aucune conclusion théorique de nos expériences. »

M. Schrœder revint seul sur ce sujet, en 1859, dans un Mémoire qui traite, en outre, de la cause de la cristallisa-

tion. Ce nouveau travail ne conduisit pas davantage son auteur à des conclusions dégagées de toute incertitude; il y fait connaître de nouveaux liquides organiques qui ne se putréfient pas lorsqu'on les met au contact de l'air filtré, tels que l'urine, la colle d'amidon et les divers matériaux du lait pris isolément; mais il ajoute le jaune d'œuf à la liste des corps qui, comme le lait et la viande sans eau, se putréfient dans l'air filtré sur le coton.

« Je ne hasarderai pas, dit M. Schrœder, d'essayer l'explication théorique de ces faits. On pourrait admettre que l'air frais renferme une substance active qui provoque les phénomènes de fermentation alcoolique et de putréfaction, substance que la chaleur détruirait, ou que le coton arrêterait. » Puis il ajoute : « Faut-il regarder cette substance active comme formée de germes organisés microscopiques disséminés dans l'air? Ou bien est-ce une substance chimique encore inconnue? » Je l'ignore.

Puis il arrive aux phénomènes de cristallisation par l'air libre, par l'air chauffé ou par l'air filtré sur le coton, qui présentent de telles analogies, selon lui, avec les phénomènes de putréfaction, qu'il ne peut s'empêcher de les attribuer à une cause commune jusqu'ici entièrement inconnue.

« En ce qui concerne les cristallisations, dit-il encore, l'action *inductive* de l'air semble n'être pas complétement arrêtée par le coton, mais seulement affaiblie. Elle ne peut alors empêcher la cristallisation que de certaines dissolutions sursaturées; mais il en est d'autres qui ne peuvent lui résister. » Puis il remarque que les résultats qu'il a obtenus sur la putréfaction et la fermentation sont parallèles à ceux de la cristallisation, puisqu'il y a des corps qui résistent à l'air filtré, tandis que d'autres, tels que le lait, entrent en décomposition. L'air filtré sur le coton ne fait donc que perdre partiellement sa force *inductive* de putréfaction ou de fermentation.

J'ai, à dessein, résumé avec détails ces travaux très-judicieux, parce qu'ils donnent l'expression exacte des difficultés qui, à la date de 1859, devaient assiéger tout esprit impartial, libre d'idées préconçues, et désireux de se former une opinion dûment motivée sur cette grave question des générations spontanées. On peut affirmer qu'à cette date tous ceux qui la croyaient résolue en connaissaient mal l'histoire.

Spallanzani n'avait pas triomphé des objections de Needham, et MM. Schwann, Schultze et Schrœder n'avaient fait que démontrer l'existence dans l'air atmosphérique d'un principe inconnu qui était la condition de la vie dans les infusions. Ceux qui affirmaient que ce principe n'était autre chose que des germes, n'avaient pas plus de preuves à l'appui de leur opinion, que ceux qui pensaient que cela pouvait être un gaz, un fluide, des miasmes, etc., et qui, par conséquent, inclinaient à croire aux générations spontanées. Les conclusions de MM. Schwann et Schrœder ne peuvent à cet égard laisser le moindre doute dans l'esprit du lecteur. Les termes mêmes de ces conclusions provoquaient au doute, et servaient la doctrine des générations spontanées. Et puis, les expériences de MM. Schwann, Schultze et Schrœder ne réussissaient que pour certains liquides. Bien plus, elles échouaient presque constamment et pour tous les liquides, comme je le dirai bientôt, lorsqu'on les pratiquait sur la cuve à mercure, sans que personne connût le motif de cet insuccès, ou pût y démêler quelque cause d'erreur.

Aussi lorsque (1), postérieurement aux travaux dont je

(1) M. Pouchet, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLVII, p. 979, décembre 1858. MM. Milne Edwards, Payen, de Quatrefages, Claude Bernard, Dumas, t. XLVIII, p. 23 et suiv. janvier 1859. M. Pouchet, t. XLVIII, 1859, p. 148, 220, 546; t. L 1860, p. 532, 572, 748, 1121, 1014.

viens de parler, un habile naturaliste de Rouen, M. Pouchet, membre correspondant de l'Académie des Sciences, vint annoncer à l'Académie des résultats sur lesquels il croyait pouvoir asseoir d'une manière définitive les principes de l'hétérogénie, personne ne sut indiquer la véritable cause d'erreur de ses expériences, et bientôt l'Académie, comprenant tout ce qui restait encore à faire, proposa pour sujet de prix la question suivante :

Essayer, par des expériences bien faites, de jeter un jour nouveau sur la question des générations spontanées (1).

La question paraissait alors si obscure, que M. Biot, dont la bienveillance n'a jamais fait défaut à mes études, me voyait avec peine engagé dans ces recherches, et réclamait, de ma déférence à ses conseils, l'acceptation d'une limite de temps, au delà de laquelle j'abandonnerais ce sujet, si je n'étais pas maître des difficultés qui m'arrêtaient. M. Dumas, dont la bienveillance a souvent conspiré en ce qui me touche avec celle de M. Biot, me disait à la même époque : « Je ne conseillerais à personne de rester trop longtemps dans ce sujet. »

Quel besoin avais-je de m'y attacher?

Les chimistes ont découvert depuis vingt ans un ensemble de phénomènes vraiment extraordinaires, désignés sous le nom générique de *fermentations*. Tous exigent le concours de deux matières : l'une dite *fermentescible*, telle que le sucre ; l'autre *azotée*, qui est toujours une substance albu-

---

(1) La Commission était composée de MM. Geoffroy-Saint-Hilaire, Brongniart, Milne Edwards, Serres, Flourens rapporteur.

« La Commission demande des expériences précises, rigoureuses, également étudiées dans toutes leurs circonstances, et telles, en un mot, qu'il puisse en être déduit quelque résultat dégagé de toute confusion, née des expériences mêmes. » (Janvier 1860.)

Tel était le programme de la Commission. On ne pouvait mieux indiquer les difficultés du sujet.

minoïde. Or voici la théorie qui était universellement admise : les matières albuminoïdes éprouvent, lorsqu'elles ont été exposées au contact de l'air, une altération, une oxydation particulière, de nature inconnue, qui leur donne le caractère *ferment*, c'est-à-dire la propriété d'agir ensuite, par leur contact, sur les substances fermentescibles.

Il y avait bien un ferment, le plus ancien, le plus remarquable de tous, que l'on savait être organisé : la levûre de bière. Mais comme dans toutes les fermentations de découverte plus moderne que la connaissance du fait de l'organisation de la levûre de bière (1836), on n'avait pu reconnaître l'existence d'êtres organisés, même en les y recherchant avec soin, les physiologistes avaient abandonné peu à peu, plusieurs bien à regret, l'hypothèse de M. Cagniard de Latour, d'une relation probable entre l'organisation de ce ferment et sa propriété d'être ferment, et l'on appliquait à la levûre de bière la théorie générale en disant : « Ce n'est pas parce qu'elle est organisée, que la levûre de bière est active, c'est parce qu'elle a été au contact de l'air. C'est la portion morte de la levûre, celle qui a vécu et qui est en voie d'altération qui agit sur le sucre. »

Mes études me conduisaient à des conclusions entièrement différentes. Je trouvais que toutes les fermentations proprement dites, visqueuse, lactique, butyrique, la fermentation de l'acide tartrique, de l'acide malique, de l'urée....., étaient toujours corrélatives de la présence et de la multiplication d'êtres organisés. Et, loin que l'organisation de la levûre de bière fût une chose gênante pour la théorie de la fermentation, c'était par là, au contraire, qu'elle rentrait dans la loi commune, et qu'elle était le type de tous les ferments proprement dits. Selon moi, les matières albuminoïdes n'étaient jamais des ferments, mais l'aliment des ferments. Les vrais ferments étaient des êtres organisés.

Cela posé, les ferments prennent naissance, on le savait, par le fait du contact des matières albuminoïdes et du gaz oxygène. Dès lors, de deux choses l'une, me disais-je : les ferments des fermentations proprement dites étant organisés, si l'oxygène seul, en tant qu'oxygène, leur donne naissance, par son contact avec les matières azotées, ces ferments sont des générations spontanées ; si ces ferments ne sont pas des êtres spontanés, ce n'est pas en tant qu'oxygène seul que ce gaz intervient dans leur formation, mais comme excitant d'un germe apporté en même temps que lui, ou existant dans les matières azotées ou fermentescibles. Au point où je me trouvais de mes études sur les fermentations, je devais donc me former une opinion sur la question des générations spontanées. J'y rencontrerais peut-être une arme puissante en faveur de mes idées sur les fermentations proprement dites.

Les recherches dont j'ai maintenant à rendre compte n'ont été par conséquent qu'une digression obligée de mes études sur les fermentations.

C'est ainsi que je fus conduit à m'occuper d'un sujet qui jusque-là n'avait exercé que la sagacité des naturalistes.

CHAPITRE II.

EXAMEN AU MICROSCOPE DES PARTICULES SOLIDES DISSÉMINÉES DANS L'AIR ATMOSPHÉRIQUE.

Mon premier soin fut de rechercher une méthode qui permît de recueillir en toute saison les particules solides qui flottent dans l'air et de les étudier au microscope. Il fallait s'attacher d'abord à lever, s'il était possible, les objections que les partisans de la génération spontanée oppo-

sent à l'ancienne hypothèse de la dissémination aérienne des germes (1).

Lorsque les matières organiques des infusions ont été chauffées, elles se peuplent d'infusoires ou de moisissures. Ces productions organisées ne sont en général ni aussi nombreuses, ni aussi variées que si l'on n'avait pas préalablement porté les liqueurs à l'ébullition, mais il s'en forme toujours. Or, leurs germes, dans ces conditions, ne peuvent venir que de l'air, parce que l'ébullition détruit ceux que les vases ou les matières de l'infusion ont apportés dans la liqueur. Les premières questions expérimentales à résoudre sont donc celles-ci : Y a-t-il des germes dans l'air? Y en a-t-il en assez grand nombre pour expliquer l'apparition des productions organisées des infusions qui ont été chauffées préalablement? Peut-on se faire une idée approchée du rapport à établir entre un volume déterminé d'air ordinaire et le nombre des germes que ce volume d'air peut renfermer?

Et d'abord existe-t-il des germes dans l'air? Personne ne le nie, parce que l'on comprend qu'il ne peut pas en être autrement. L'un des partisans les plus déclarés de la doctrine des générations spontanées, M. Pouchet, s'exprime de la manière suivante (2) :

« On rencontre parfois dans la poussière quelques œufs de Microzoaires, comme on y rencontre une foule de corpuscules légers, mais c'est une véritable exception. »

Plus loin, M. Pouchet s'exprime ainsi :

« Parmi les corpuscules de poussière qui appartiennent au règne végétal, il y a des *spores de Cryptogames, mais en fort petit nombre*. Enfin j'ai constamment rencontré une certaine quantité de fécule de blé mêlée à la poussière

---

(1) Cette hypothèse est en effet très-ancienne. Elle forme le sujet ordinaire des discussions relatives à la génération spontanée depuis le XVIIe siècle.

(2) POUCHET, *Traité de la génération spontanée*. Paris, 1859, p. 432.

soit récente, soit ancienne.... Il est évident que c'est cette fécule, parfaitement caractérisée physiquement et chimiquement, ou que ce sont des grains de silice que l'on a pris pour des œufs de Microzoaires (1). »

Il y a donc dans la poussière de l'air des œufs d'Infusoires et des spores de moisissures; les partisans de la doctrine de l'hétérogénie l'affirment; mais ils ajoutent qu'il n'y en a qu'exceptionnellement, en nombre excessivement restreint, et ceux qui, disent-ils, ont cru en voir davantage se sont trompés. Ils ignoraient un fait récent, à savoir qu'il y a des grains de fécule de diverses tailles dans la poussière (2). Ces observateurs ont pris pour des œufs ou des spores ces grains de fécule, qui souvent leur ressemblent tant.

Telle est l'opinion de M. Pouchet. Je n'ai pas fait assez d'observations sur la poussière ordinaire déposée à la surface des objets, pour que je puisse infirmer cette manière de voir au sujet de la poussière au repos. Je puis même ajouter qu'à l'époque où je fis mes premières expériences diverses personnes très-autorisées étaient désireuses de constater par elles-mêmes l'exactitude de mes résultats, parce que, me disaient-elles, ayant eu l'occasion assez fréquente d'étudier des poussières, elles n'y avaient pas vu de spores. Mais ici se présente une remarque : la poussière que l'on trouve à la surface de tous les corps est soumise constamment à des courants d'air qui doivent soulever ses particules les plus légères, au nombre desquelles se trouvent, sans doute, de préférence les corpuscules organisés, œufs ou spores, moins lourds généralement que les particules

(1) De Quatrefages, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 1859, t. XLVIII, p. 31.
Voyez aussi *Dictionnaire de Nysten*, par Littré et Ch. Robin, article Poussière, onzième édition, 1858.

(2) Ce fait, reconnu pour la première fois, je pense, par M. Pouchet, est très-exact.

minérales. En outre, en ce qui concerne la poussière ordinaire au repos, il n'est pas possible d'avoir une indication sur le rapport approché qui peut exister entre un volume donné de cette poussière et le volume d'air qui l'a fournie. Ce n'est donc pas la poussière au repos qu'il faut observer, mais bien celle qui est en suspension dans l'air.

Voyons si cela est réalisable, et s'il est vrai que cette poussière flottante ne renferme qu'exceptionnellement des germes d'organismes inférieurs, ainsi que cela arrive, d'après M. Pouchet, pour la poussière au repos.

Le procédé que j'ai suivi pour recueillir la poussière en suspension dans l'air et l'examiner au microscope est d'une grande simplicité; il consiste à filtrer un volume d'air déterminé sur du coton-poudre, soluble dans un mélange d'alcool et d'éther. Les fibres du coton arrêtent les particules solides. On traite alors le coton par son dissolvant. Après un repos suffisamment prolongé, toutes les particules solides tombent au fond de la liqueur; on les soumet à quelques lavages, puis on les dépose sur le porte-objet du microscope, où leur étude devient facile.

Je vais entrer dans les détails de l'expérience : FF, *fig.* 1, *Pl. I*, est un châssis de fenêtre, dans lequel j'avais pratiqué, à une distance de plusieurs mètres du sol, une ouverture donnant passage au tube de verre T. Ce tube n'avait dans mes expériences qu'un demi-centimètre de diamètre. En *a* se trouve une bourre de coton soluble, sur une longueur d'un centimètre environ, retenue par une petite spirale en fil de platine. L'air, qui était ordinairement aspiré du côté de la rue d'Ulm ou du côté du jardin de l'Ecole Normale, se trouvait appelé par l'aspirateur R. C'est un tube de laiton en forme de T, dans lequel s'écoule constamment de l'eau qui, par succion, entraîne l'air du tube *mn*, un peu recourbé à son extrémité *n*, comme l'indique la figure. Le tube *mn* communique d'ailleurs par un tube de caoutchouc au tube T renfermant la bourre de coton solu-

ble. Si l'on veut déterminer le volume d'air entraîné par l'écoulement de l'eau, il suffit d'engager l'extrémité *l* du tube *kl* sous un grand flacon renversé plein d'eau, jaugé à l'avance, et de mesurer le temps que ce flacon, d'un volume de 10 litres par exemple, mettra à se remplir.

Ce mode d'aspiration continue est très-commode et m'a rendu beaucoup de services.

Lorsque l'air a passé pendant un temps suffisant, la bourre de coton, plus ou moins salie par les poussières qu'elle a arrêtées, est déposée dans un petit tube avec le mélange alcoolique éthéré qui dissout le coton. On laisse reposer pendant un jour. Toutes les poussières se rassemblent au fond du tube, où il est facile de les laver par décantation, sans aucune perte, si l'on a soin de séparer chaque lavage par un repos de douze à vingt heures. Pour décanter le liquide, il est bon de se servir d'un siphon formé par un tube de très-petit diamètre, et pouvant s'amorcer par aspiration.

Lorsque le lavage des poussières est suffisant, on les rassemble dans un verre de montre où le restant du liquide qui les baigne s'évapore promptement (1); alors on les délaye dans un peu d'eau, et on les examine au microscope.

On peut faire agir sur elles, suivant les méthodes ordinaires, différents réactifs : l'eau d'iode, la potasse, l'acide sulfurique, les matières colorantes.

Ces manipulations fort simples permettent de reconnaître qu'il y a constamment dans l'air commun un nombre variable de corpuscules, dont la forme et la structure annoncent qu'ils sont organisés. Leurs dimensions s'élèvent depuis les plus petits diamètres jusqu'à $\frac{1}{100}$ à $\frac{1,5}{100}$ et davantage de millimètre. Les uns sont parfaitement sphériques, les autres ovoïdes. Leurs contours sont plus ou moins nettement accusés. Beaucoup sont tout à fait translucides,

---

vage est suffisant après cinq ou six décantations. Il faut se servir ...re dont la solubilité soit aussi parfaite que possible.

mais il y en a aussi d'opaques avec granulations à l'intérieur. Ceux qui sont translucides, à contours nets, ressemblent tellement aux spores des moisissures les plus communes, que le plus habile micrographe ne pourrait y voir de différence. C'est tout ce que l'on peut en dire, comme on peut affirmer seulement que, parmi les autres, il y en a qui ressemblent à des Infusoires en boule, enkystés, et généralement aux globules que l'on regarde comme étant les œufs de ces petits êtres. Mais quant à affirmer que ceci est une spore, bien plus la spore de telle espèce déterminée, et que cela est un œuf et l'œuf de tel Microzoaire, je crois que cela n'est pas possible. Je me borne, en ce qui me concerne, à déclarer que ces corpuscules sont évidemment organisés, ressemblant de tout point aux germes des organismes les plus inférieurs, et si divers de volume et de structure, qu'ils appartiennent sans conteste à des espèces fort nombreuses.

L'emploi de l'eau d'iode montre de la manière la moins équivoque que, parmi ces corpuscules, il y a toujours des granules d'amidon. Mais il est bien facile d'éliminer tous les globules de cette sorte en délayant la poussière dans l'acide sulfurique ordinaire, qui dissout en quelques instants tout ce qui est amidon. Sans doute, l'acide sulfurique altère, et dissout peut-être d'autres globules; mais il en reste encore un grand nombre, et quelquefois même on en distingue davantage après l'action de l'acide sulfurique, parce que cet acide dissout le carbonate de chaux et délaye les autres particules de poussière, de façon que beaucoup de corpuscules organisés se trouvent dégagés des débris amorphes qui empêchent souvent de les bien voir. Il est bon d'observer aussitôt après que les petites bulles d'acide carbonique se sont dissipées, et avant que les aiguilles de sulfate de chaux se soient déposées (1).

En opérant sur la poussière d'une bourre de 1 centimètre

(1) J'ai reconnu, par des épreuves directes, que l'acide sulfurique concen-

de longueur sur $\frac{1}{2}$ centimètre de diamètre exposée au courant d'air pendant vingt-quatre heures, avec un écoulement d'un litre par minute, on découvre et on peut dessiner facilement vingt à trente corpuscules organisés en un quart d'heure. Il y en a ordinairement plusieurs dans le champ. Notons que la goutte d'acide mêlée de poussière, que l'on place sur le porte-objet du microscope, ne représente qu'une fraction de celle qui est dans le verre de montre.

D'autre part, il faudrait évidemment plusieurs heures pour rechercher et dessiner au fur et à mesure tous les corpuscules organisés de cette goutte. On voit donc que le nombre des corpuscules organisés que l'on fixe par cette méthode sur les filaments de coton est fort sensible comparativement au volume d'air (1); sans doute, il n'est pas suffisant, pour justifier cette assertion généralement admise, que la plus petite bulle d'air commun est capable de faire naître dans une infusion toutes les espèces d'Infusoires et toutes les Cryptogames propres à cette infusion. Mais nous verrons dans un chapitre subséquent que cette opinion est fort exagérée, et que l'on peut toujours mettre en contact avec une infusion qui a été portée à l'ébullition un volume d'air ordinaire considérable, sans qu'il s'y développe la moindre production organisée.

Je vais entrer dans quelques détails, afin que l'on ait une

---

tré ordinaire ne dissolvait pas les spores des moisissures communes, même par un contact prolongé.

(1) Je n'ai pas besoin de dire que je me suis assuré que le coton que j'employais ne renfermait pas du tout de corpuscules organisés, et que sa dissolution dans le mélange alcoolique ne laissait d'autre résidu que quelques fibres non dissoutes.

Je dois faire observer en outre que, sous une épaisseur d'un centimètre, une bourre de coton est loin d'arrêter tous les corpuscules de l'air. Si l'on place plusieurs bourres à la suite les unes des autres, la seconde, la troisième... se couvrent de poussière; seulement, il faut pour les charger à l'égal de la première, d'autant plus de temps qu'elles en sont plus éloignées.

idée un peu plus nette du nombre des corpuscules organisés que l'on découvre dans la poussière recueillie comme je viens de le dire.

Les *fig.* 2, 3 et 4 de la *Pl. II* représentent quelques corpuscules organisés d'un échantillon de poussière recueillie en vingt-quatre heures, du 16 au 17 novembre 1859. Voici comment ces dessins rapides, qui ne donnent que le volume et le contour des corpuscules, ont été faits :

Après que le lavage de la poussière eut été effectué comme je l'ai indiqué tout à l'heure, j'ai pris dans le verre de montre une partie de la poussière, et je l'ai délayée dans une goutte de solution de potasse, renfermant 5 parties de potasse pour 100 d'eau. Au fur et à mesure que je déplaçais la lame de verre sous l'objectif, et que j'apercevais un globule évidemment organisé, je le dessinais. C'est ainsi que la *fig.* 2 a été obtenue. Il en a été de même pour les suivantes.

J'ai alors remplacé la potasse par de la teinture aqueuse d'iode. Il suffit pour cela de placer au contact avec le bord de la lame de verre un petit carré de papier buvard, que l'on recouvre d'un second, d'un troisième papier semblable, et ainsi de suite jusqu'à ce que toute la solution de potasse soit absorbée. On la remplace alors par une goutte d'eau iodée, que l'on enlève par le même moyen pour y substituer une nouvelle goutte de cette teinture. On continue ainsi jusqu'à ce que la potasse restant sous la lame de verre soit entièrement neutralisée.

La *fig.* 3 représente une partie des globules en contact de la teinture aqueuse d'iode. Enfin la *fig.* 4 donne le dessin des globules examinés, après que l'eau d'iode fut remplacée par l'acide sulfurique ordinaire.

La distance des deux parallèles de la *fig.* 5 représente $\frac{1}{100}$ de millimètre au grossissement employé dans l'expérience.

J'ajouterai que j'ai mis une heure et demie à faire les dessins des globules et les expériences de substitutions de réactifs les uns aux autres. Cela donnera au lecteur une pre-

mière indication sur le nombre des corpuscules organisés que l'on peut arrêter en vingt-quatre heures en faisant passer sur une petite bourre de coton environ 1500 litres d'air pris dans une rue de Paris peu fréquentée, et à une distance de 3 à 4 mètres au-dessus de la surface du sol (1). On peut avoir une idée bien plus exacte du nombre des corpuscules, que leur forme et leur volume permettent de dire organisés, par la détermination du nombre moyen de ces corpuscules contenus dans le champ du microscope, et par la connaissance du rapport des surfaces de la goutte étalée sous la petite lame de verre qui la recouvre, et du champ du microscope, pour le grossissement que l'on emploie. Le nombre total des corpuscules de la goutte sera égal au rapport dont nous parlons, multiplié par le nombre moyen des corpuscules compris dans un champ quelconque. On arrive ainsi à reconnaître qu'une petite bourre de coton exposée pendant vingt-quatre heures au courant d'air de la rue d'Ulm, pris à quelques mètres du sol, pendant l'été, après une succession de beaux jours, rassemble plusieurs milliers de corpuscules organisés pour une aspiration d'un litre d'air environ par minute. Du reste, ce résultat varie infiniment avec l'état de l'atmosphère, si l'on opère avant ou après la pluie, par un temps calme ou agité, de jour ou pendant la nuit, à une petite ou à une grande distance du

---

(1) Postérieurement à l'emploi de la méthode que je viens de décrire et dans le but de réfuter les résultats que j'en avais obtenus, M. Pouchet a examiné la poussière que la neige abandonne après sa fusion, moyen déjà mis en pratique par M. de Quatrefages et par M. Boussingault (*Comptes rendus de l'Académie*, t. XLVIII, p. 31, 1859.) « La neige, dit M. Pouchet, fut recueillie dans une grande cour carrée. On en prit seulement la couche superficielle dans une épaisseur de 5 centimètres environ, et sur une étendue de 4 mètres carrés. » (*Comptes rendus*, t. L, p. 532.)

Je n'ai pas étudié la poussière de l'air en faisant fondre de la neige, et j'ignore si cette méthode vaut celle que j'ai suivie. Dans tous les cas, il est évident qu'il faudrait étudier la première neige tombée, la couche du fond et non la couche de la surface. Car si la neige peut entraîner les poussières de l'air, c'est la première tombée qui se chargera de cet office.

sol. Enfin que l'on imagine toutes les mille et une causes qui peuvent augmenter ou diminuer le nombre de ces particules solides que tout le monde a aperçues dans un rayon de soleil qui pénètre dans une chambre obscure, et l'on comprendra tout ce qu'il doit y avoir de changements dans les résultats qui précèdent.

La méthode dont je viens de parler pour recueillir les poussières qui sont en suspension dans l'air ordinaire, et les examiner ensuite au microscope, est évidemment susceptible d'être modifiée utilement (1).

Je crois qu'il y aurait un grand intérêt à multiplier les études sur ce sujet, et à comparer dans un même lieu avec les saisons, dans des lieux différents à une même époque, les corpuscules organisés disséminés dans l'atmosphère. Il semble que les phénomènes de contagion morbide, surtout aux époques où sévissent des maladies épidémiques, gagneraient à des travaux poursuivis dans cette direction.

Les *fig.* 6, 7, 8, 9 de la *Pl. III* représentent des corpuscules organisés associés à des particules amorphes, tels qu'ils s'offrent au microscope pour un grossissement de 350 diamètres; le liquide délayant était l'acide sulfurique ordinaire.

La *fig.* 6 s'applique à des poussières recueillies du 25 au 26 juin 1860; la *fig.* 7 à des poussières du brouillard très-intense du mois de février 1861; la *fig.* 8 à des poussières

(1) Ne serait-il pas possible de remplacer le coton par une bourre de fils formés par un borate soluble, étiré à chaud, voire même par du sucre d'orge réduit en fils soyeux.

J'essaye en ce moment l'emploi d'un tube thermométrique de gros calibre où l'on a soufflé à des distances rapprochées une suite de renflements. En introduisant dans ce tube quelques gouttes d'un liquide visqueux ou d'huile, le liquide s'arrête dans les étranglements, et si l'on fait passer de l'air, les ménisques des étranglements se reforment après le passage de chaque bulle de gaz, qui se trouve ainsi lavé un grand nombre de fois par une quantité de liquide adhésif très-minime. M. Jamin a utilisé des tubes de cette nature dans quelques-unes de ses curieuses expériences sur la capillarité. C'est ce qui m'a suggéré l'idée de l'emploi de pareils tubes, dont je ne peux cependant pas juger encore l'efficacité.

recueillies du 17 au 19 décembre 1859 par un froid de — 9 à — 14°; enfin la *fig.* 9 à des poussières d'une bourre qui était précédée d'une autre, afin de montrer qu'une première bourre n'arrête pas toutes les poussières qui sont en suspension dans l'air. Cependant il faut remarquer que les poussières étaient ici en très-petit nombre, et qu'il fallait plusieurs fois changer de champ pour apercevoir un corpuscule organisé, tandis que dans les cas ordinaires il y a le plus souvent un ou plusieurs corpuscules organisés dans un champ quelconque.

CHAPITRE III.

DES EXPÉRIENCES AVEC L'AIR CALCINÉ.

Nous venons de voir qu'il y a toujours en suspension dans l'air des corpuscules organisés, qui, par leur forme, leur volume et leur structure apparente, ne sauraient être distingués des germes des organismes inférieurs, et le nombre en est grand sans avoir rien d'exagéré. Y a-t-il réellement parmi eux des germes féconds (1)? Voilà la question vraiment intéressante; je crois être arrivé à le démontrer

(1) Ce qu'il y aurait de mieux à faire et de plus direct consisterait à suivre au microscope le développement de ces germes. Tel était mon projet; mais l'appareil que j'avais fait construire pour cet objet ne m'ayant pas été livré en temps opportun, j'ai été éloigné de cette étude par d'autres travaux. Du reste, il ne faut pas se dissimuler la difficulté de cette méthode d'observation. Rien de plus simple que de déposer les spores d'une Mucédinée dans un liquide propre à les nourrir, d'en prélever quelques-unes le lendemain ou le surlendemain, et de voir que plusieurs ont germé et ont déjà poussé de longs appendices. Mais autre chose est d'opérer sur une seule spore, qu'il faudra retrouver sous le microscope à une place déterminée, tout en lui fournissant de l'eau pour remplacer celle qui s'évapore sur les bords de la lame de verre, etc... Et puis les très-petits Infusoires, Bacteriums et Monades, se montrent promptement, prennent l'air, et la spore privée d'un de [illegible]ments essentiels ne se développe pas. J'espère revenir prochainement [illegible] partie de mon travail.

d'une manière certaine. Mais avant d'exposer les expériences qui se rapportent plus particulièrement à cette partie du sujet, il est indispensable de rechercher premièrement si les faits annoncés par le Dr Schwann sur l'inactivité de l'air qui a été rougi sont exacts. MM. Pouchet, Mantegazza, Joly et Musset, le contestent. Essayons de voir de quel côté est la vérité; aussi bien ce sera la base de nos recherches ultérieures.

Dans un ballon de 250 à 300 centimètres cubes, j'introduis 100 à 150 centimètres cubes d'une eau sucrée albumineuse, formée dans les proportions suivantes :

Eau	100
Sucre	10
Matières albuminoïdes et minérales provenant de la levûre de bière	0,2 à 0,7.

Le col effilé du ballon communique avec un tube de platine chauffé au rouge, comme l'indique la *fig.* 10, *Pl. I.* On fait bouillir le liquide pendant deux à trois minutes, puis on le laisse refroidir complétement. Il se remplit d'air ordinaire à la pression de l'atmosphère, mais dont toutes les parties ont été portées au rouge; puis on ferme à la lampe le col du ballon, qui a alors la forme indiquée par la *fig.* 11.

Le ballon ainsi préparé est placé dans une étuve à une température constante voisine de 30°; il peut s'y conserver indéfiniment, sans que le liquide qu'il renferme éprouve la moindre altération. Sa limpidité, son odeur, son caractère d'acidité très-faible, à peine appréciable au papier de tournesol bleu, persistent sans changement appréciable. Sa couleur se fonce légèrement avec le temps, sans doute sous l'influence d'une oxydation directe de la matière albuminoïde ou du sucre (1).

J'affirme avec la plus parfaite sincérité que jamais il ne

(1) Cette oxydation directe est indiquée par l'analyse suivante, effectuée

m'est arrivé d'avoir une seule expérience, disposée comme je viens de le dire, qui m'ait donné un résultat douteux. L'eau de levûre sucrée portée à l'ébullition pendant deux ou trois minutes, puis mise en présence de l'air qui a été rougi, ne s'altère donc pas du tout (1), même après dix-huit mois de séjour à une température de 25° à 30°, tandis que si on l'abandonne à l'air ordinaire, après un jour ou deux, elle est en voie d'altération manifeste, et se trouve remplie de Bacteriums, de Vibrions, ou couverte de Mucors.

L'expérience du D[r] Schwann appliquée à l'eau de levûre sucrée est par conséquent d'une exactitude irréprochable.

Comment se fait-il néanmoins que plusieurs observateurs, MM. Pouchet, Mantegazza et Schwann lui-même, soient arrivés à des résultats contradictoires? J'ajoute que le D[r] Schwann lui-même n'a pas toujours réussi dans ses expériences sur l'inactivité de l'air calciné; en effet, nous avons vu dans la première partie du présent Mémoire, où j'ai résumé le travail de ce savant, que ses expériences sur la fermentation alcoolique avaient souvent donné des résultats opposés à ceux qu'il espérait, sans qu'il eût pu d'ailleurs reconnaître les causes d'erreur présumées de ces résultats.

---

sur l'air d'un ballon rempli aux $\frac{2}{3}$ d'eau de levûre sucrée, et qui était resté à l'étuve du 12 février au 18 avril 1860.

Acide carbonique	0,9
Oxygène	19,5
Azote par différence	79,6
	100,0

Le volume de l'acide carbonique est moindre que le volume d'oxygène qui a disparu. Cela peut tenir aux différences des coefficients de solubilité de ces gaz. Quant à la limpidité du liquide, elle était parfaite.

Toutes les analyses de gaz contenues dans ce Mémoire ont été faites avec l'eudiomètre de M. Regnault.

(1) J'ai certainement eu l'occasion de répéter plus de cinquante fois l'expérience, et, dans aucun cas, cette liqueur, si altérable, n'a donné vestige de productions organisées, en présence de l'air calciné.

Moi-même, dans des expériences inédites, j'étais arrivé à cette conséquence, que les expériences faites avec l'air calciné ne réussissaient qu'exceptionnellement. Je vais en rapporter quelques-unes.

Le 9 août 1857, je prépare comme il suit plusieurs ballons d'un quart de litre de capacité. Dans chacun d'eux, je place 80 centimètres cubes d'eau de levûre de bière sucrée très-limpide, renfermant par litre 100 grammes de sucre et 3 grammes de matières azotée et minérale empruntées aux principes solubles de la levûre. J'étire à la lampe le col des ballons, puis je porte le liquide à l'ébullition, et je ferme ensuite la pointe effilée par un trait de chalumeau pendant l'ébullition, maintenue préalablement de deux à quatre minutes. Je renverse ensuite successivement chaque ballon dans la cuve à mercure, au fond de laquelle je brise leurs pointes; alors j'introduis dans le premier ballon environ 70 centimètres cubes d'oxygène préparé avec le chlorate de potasse, et conduit dans un tube de porcelaine chauffé au rouge avant d'entrer dans le ballon. Dans le deuxième ballon, je fais arriver 50 centimètres cubes d'oxygène provenant de la décomposition de l'eau par la pile, et de production toute récente. Dans le troisième et le quatrième ballon, je fais passer de 50 à 60 centimètres cubes d'air ordinaire sortant d'un tube de porcelaine chauffé au rouge. Enfin, dans un cinquième ballon, j'introduis 50 centimètres cubes d'air ordinaire non chauffé. Je porte ensuite les cinq ballons dans une étuve à la température constante de 25 à 30°, renversés sur le mercure dans des verres à pied.

Le 13 août, il y a des productions organisées *dans tous les ballons*. Le liquide du premier était tout trouble, laiteux, par la présence d'une Torulacée en granulations très-ténues réunies en chapelets. Le deuxième ballon est tombé dans la nuit du 15 au 16 août, parce qu'il s'est rempli de gaz par fermentation. Une étude microscopique des por-

tions de liquide restées dans le verre y a fait reconnaître des globules de levûre de bière. Les ballons 3, 4 et 5 offraient des touffes de moisissure flottant dans un liquide limpide.

En résumé, j'obtenais des résultats directement contraires à ceux du D[r] Schwann. Des Mucédinées, des Torulacées pouvaient naître en présence de l'air calciné, dans des liquides qui avaient été soumis à l'ébullition.

Je ne publiai pas ces expériences; les conséquences qu'il fallait en déduire étaient trop graves pour que je n'eusse pas la crainte de quelque cause d'erreur cachée, malgré le soin que j'avais mis à les rendre irréprochables. J'ai réussi, en effet, plus tard à reconnaître cette cause d'erreur.

Quoi qu'il en soit, les choses étaient telles, à cette époque, qu'un observateur répétant de bonne foi sur la cuve à mercure les expériences de Needham, de Spallanzani et d'Appert, avec la modification indiquée par le D[r] Schwann, arrivait à des conséquences tout à fait favorables à la doctrine des générations spontanées, sans qu'il fût possible de signaler la véritable cause d'erreur de ses expériences. On pouvait croire seulement qu'il était très-difficile de ne pas laisser s'introduire dans les vases une petite quantité d'air ordinaire. Mais, outre que cette crainte était exagérée, on verra par la suite que ce n'est pas du tout en cela que consistait l'inexactitude de la méthode.

Dans toutes ces expériences, comme dans celles du D[r] Schwann qui avaient été contraires au résultat de sa première expérience sur le bouillon de viande, c'est le mercure qui avait introduit les germes dans les liqueurs. J'en donnerai ultérieurement des preuves convaincantes. Mais nous pouvons remarquer dès à présent que le mercure d'une cuve de laboratoire est constamment exposé à recevoir les poussières de l'air, et que ce liquide doit recéler par conséquent une multitude de ces corpuscules organisés, que nous avons appris à étudier dans le chapitre précédent.

Leur légèreté spécifique ne serait suffisante pour les amener à la surface que s'ils avaient un volume sensible. D'ailleurs, n'y aurait-il de ces corpuscules qu'à la surface du mercure, il ne serait pas possible de les éviter dans les manipulations. Que l'on dépose, en effet, des poussières sur le mercure et qu'on y enfonce ensuite un tube de verre, une éprouvette, un vase quelconque, on verra les poussières de la surface s'engager peu à peu dans la gaîne que le corps solide laisse entre lui et le mercure. Si le corps est enfoncé d'un décimètre ou davantage, les poussières le suivront jusqu'à cette profondeur, et les dernières arrivées seront appelées d'une grande distance du point où le corps aura été plongé.

Nous pouvons résumer comme il suit les expériences de ce chapitre. L'eau de levûre sucrée, liqueur excessivement altérable au contact de l'air ordinaire, peut être conservée intacte pendant des années entières lorsqu'elle est exposée à l'action de l'air calciné, après avoir été soumise à l'ébullition pendant deux ou trois minutes. Mais l'expérience a besoin d'être faite convenablement. Effectuée sur la cuve à mercure avec tous les soins imaginables, elle ne réussit qu'exceptionnellement, si tant est qu'elle réussisse quelquefois. La liqueur s'altère presque aussi facilement qu'à l'air ordinaire, parce qu'il est impossible que la manipulation, de quelque manière qu'elle soit dirigée, n'introduise pas des germes provenant de l'intérieur ou de la surface du mercure ou des parois de la cuve.

L'insuccès des expériences avec l'air calciné, toutes les fois qu'on venait à les pratiquer sur la cuve à mercure, n'était pas la seule cause d'incertitude et d'embarras dans cette grave question de la génération des êtres les plus inférieurs.

Remplace-t-on, en effet, dans les essais précédents l'eau de levûre sucrée par le lait, ou tel autre liquide que nous apprendrons à connaître, et de quelque manière que l'ex-

périence soit conduite, que l'on opère sur la cuve à mercure, ou que l'on opère avec l'appareil déjà décrit, représenté *fig.* 10, et qui donne des résultats si constants pour l'eau de levûre sucrée, le lait se putréfie et montre des organismes.

Ces résultats si divers, contradictoires en apparence, trouveront leur explication naturelle dans un des chapitres suivants. Mais jusque-là ils étaient bien faits pour jeter le trouble dans les esprits, ainsi que j'ai déjà essayé de le montrer dans le chapitre historique placé en tête de ce travail.

CHAPITRE IV.

ENSEMENCEMENT DES POUSSIÈRES QUI EXISTENT EN SUSPENSION DANS L'AIR, DANS DES LIQUEURS PROPRES AU DÉVELOPPEMENT DES ORGANISMES INFÉRIEURS.

Les résultats des expériences des deux chapitres qui précèdent nous ont appris :

1° Qu'il y a toujours en suspension dans l'air ordinaire, des corpuscules organisés tout à fait semblables à des germes d'organismes inférieurs;

2° Que l'eau de levûre de bière sucrée, liqueur éminemment altérable à l'air ordinaire, demeure intacte, limpide, sans donner jamais naissance à des Infusoires ou à des moisissures, lorsqu'elle est abandonnée au contact de l'air qui a été préalablement chauffé.

Cela posé, essayons de rechercher ce qui arriverait au contact de ce même air, en ensemençant dans cette eau sucrée albumineuse les poussières que nous avons appris à recueillir au chapitre II, sans introduire autre chose que ces poussières.

Quelle que soit la méthode d'expérimentation, il faut qu'elle éloigne complétement la cuve à mercure, parce que tous les résultats en seraient troublés. Je l'ai constaté direc-

tement pour ce point de la question par des expériences particulières que je crois sans grande utilité de rapporter ici. J'aurai d'ailleurs l'occasion de revenir encore sur les inconvénients d'utiliser le mercure dans ces sortes d'expériences.

Voici les dispositions que j'ai adoptées pour déposer les poussières de l'air dans les liqueurs putrescibles ou fermentescibles, en présence de l'air chauffé.

Reprenons notre ballon renfermant de l'eau de levûre sucrée et de l'air calciné, *fig*. 11, *Pl. I*. Je supposerai que le ballon soit à l'étuve à 25° ou 30°, depuis un ou deux mois, sans y avoir éprouvé d'altération sensible, preuve manifeste de l'inactivité de l'air chauffé dont il a été rempli sous la pression atmosphérique ordinaire.

La pointe du ballon étant toujours fermée, je l'adapte, au moyen d'un tube de caoutchouc, à un appareil disposé comme il suit, *fig*. 12 : T, est un tube de verre fort, de 10 à 12 millimètres de diamètre intérieur, dans lequel j'ai placé un bout de tube de petit diamètre *a*, ouvert à ses extrémités, libre de glisser dans le gros tube et renfermant une portion d'une des petites bourres de coton chargées de poussières; R est un tube de laiton en forme de T, muni de robinets, l'un de ces robinets communique avec la machine pneumatique, un autre avec un tube de platine chauffé au rouge, le troisième avec le tube T; *cc* représente le caoutchouc qui réunit le ballon B au tube T.

Lorsque toutes les parties de l'appareil sont disposées et que le tube de platine est porté au rouge par le calorifère à gaz figuré en G, on fait le vide, après avoir fermé le robinet qui conduit au tube de platine. Ce robinet est ensuite ouvert de façon à laisser rentrer peu à peu dans l'appareil de l'air calciné. Le vide et la rentrée de l'air calciné sont répétés alternativement dix à douze fois. Le petit tube à coton se trouve ainsi rempli d'air brûlé jusque dans les moindres interstices du coton, mais il a gardé ses poussières. Cela fait, je brise la pointe du ballon B, à travers le caout-

chouc *cc*, sans dénouer les cordonnets, puis je fais couler le petit tube aux poussières dans le ballon. Enfin, je referme à la lampe le col du ballon qui est de nouveau reporté à l'étuve. Or, il arrive constamment que des productions commencent à apparaître dans le ballon après vingt-quatre, trente-six ou quarante-huit heures au plus.

C'est précisément le temps nécessaire pour que ces mêmes productions apparaissent dans l'eau de levûre sucrée lorsqu'elle est exposée au contact de l'air commun.

Voici le détail de quelques expériences :

Dans les premiers jours de novembre 1859, j'ai préparé suivant la méthode de la *fig.* 10, plusieurs ballons de 250 centimètres cubes de capacité, renfermant 100 centimètres cubes d'eau de levûre sucrée et 150 centimètres cubes d'air chauffé. Ils sont restés à l'étuve à une température voisine de 30° jusqu'au 8 janvier 1860. Ce jour-là, vers neuf heures du matin, j'ai introduit dans l'un de ces ballons, à l'aide de l'appareil de la *fig.* 12, une portion de bourre de coton chargée de poussières, recueillies comme cela a été expliqué au chapitre II.

Le 9 janvier à neuf heures du matin, le liquide du ballon n'offre rien de particulier. Le même jour, à six heures du soir, on voit très-distinctement de petites touffes de moisissures sortir du tube aux poussières. Limpidité parfaite du liquide.

Le 10 janvier, à cinq heures du soir, outre les touffes soyeuses de moisissures, le liquide ayant toujours conservé une limpidité parfaite, j'aperçois sur les parois du ballon un grand nombre de trainées blanches, irisées de diverses couleurs lorsqu'on place le ballon entre l'œil et la lumière.

Le 11 janvier, le liquide a perdu sa limpidité. Il est tout trouble, à tel point qu'on ne distingue plus les touffes de mycelium.

Alors j'ouvre le ballon par un trait de lime et j'étudie au microscope les diverses productions qui y ont pris nais-

Le trouble du liquide est dû à une foule de petits Bacteriums, de la plus petite dimension, très-rapides dans leurs mouvements, pirouettant vivement ou se balançant, etc..., *fig.* 13, *Pl. II.*

Les touffes soyeuses sont formées par un mycelium en tubes rameux, *fig.* 14.

Enfin, cette espèce de précipité pulvérulent sous forme de traînées blanches qui s'est montré le 10 janvier, est constitué par une Torulacée très-élégante, représentée *fig.* 15. C'est une Torulacée très-fréquente dans les liqueurs albumineuses sucrées, qui se développe, par exemple, dans les jus de betteraves rendus un peu acides, dans les urines des diabétiques, et que l'on pourrait confondre avec la levûre de bière, à laquelle elle ressemble beaucoup par son mode de développement, si le diamètre de ses globules n'était sensiblement plus petit que celui des cellules de la levûre, plus petit d'un tiers ou même de la moitié. Les globules de cette Torulacée sont peu granuleux, plus translucides que les globules de la levûre de bière. Le noyau, quand il est visible, est unique et très-net. Ces globules se multiplient par bourgeonnement et affectent la forme rameuse de la levûre de bière en voie de multiplication.

Ainsi, voilà trois productions nées sous l'influence des poussières que l'on a semées, productions de même ordre que celles qu'on voit naître dans ces mêmes liqueurs sucrées albumineuses quand on les abandonne au contact de l'air ordinaire.

Le 17 janvier, j'ai introduit des poussières dans deux autres de ces ballons d'eau de levûre sucrée demeurées sans altération depuis le mois de novembre.

Le 19 au matin, un des liquides est tout trouble. Il n'offre d'ailleurs aucune apparence de mycelium. Le liquide de l'autre ballon est encore très-limpide. Aucune apparence de production organisée.

Le même jour à cinq heures du soir, le premier ballon

est dans le même état ; le trouble est seulement accru ; quant à l'autre, la limpidité de son liquide est toujours parfaite, mais une touffe de mycelium sort du petit tube aux poussières et en garnit toute une extrémité.

Le 20, l'état du premier ballon n'a pas changé sensiblement. La moisissure du second s'est beaucoup développée, et il s'en est formé une nouvelle dans l'intérieur du liquide. En outre, la limpidité du liquide paraît légèrement altérée.

Le 21, le liquide du second ballon est presque aussi trouble que celui du premier, et les touffes de mycelium n'ont pris aucun accroissement depuis la veille, c'est-à-dire depuis que le trouble s'est manifesté dans toute la masse du liquide.

Le 22 et le 23 janvier, les touffes de mycelium restent toujours stationnaires, et il n'est pas douteux, comme on va le voir, qu'il faille attribuer l'arrêt de leur développement à la présence des Infusoires qui troublent le liquide, et qui, en s'emparant de l'oxygène dissous, privent la plante d'un de ses aliments les plus essentiels. Ce résultat est constant, et c'est là ce qui explique pourquoi dans le premier ballon, la production développée en premier lieu ayant été formée par des Infusoires, on n'a vu naître aucune autre production organisée.

Voici la confirmation remarquable de cette opinion :

Le 23 janvier, voyant que les touffes du mycelium du deuxième ballon sont stationnaires depuis le 20, je fais tomber le petit tube aux poussières dans le goulot du ballon, comme le représente la *fig.* 16, *Pl. I*, afin de placer la touffe de moisissures qui garnit l'une des extrémités de ce petit tube, en contact avec l'atmosphère du ballon, et éloigner ainsi l'influence des Infusoires.

Or, dix-huit heures après, dès le 24 janvier au matin, la moisissure a poussé des filaments dans toutes les directions, qui tapissent le petit tube et le goulot du ballon. Le 25 elle a

fructifié. Le 27, elle s'étend en partie à la surface du liquide du ballon. A partir de ce jour elle ne s'est plus agrandie et est restée tout à fait stationnaire, parce que tout l'oxygène de l'air du ballon avait disparu et avait été remplacé par de l'acide carbonique.

Ces faits, que j'ai eu l'occasion de constater bien souvent dans des circonstances analogues, montrent toute l'influence que peuvent avoir les unes sur les autres des productions se développant simultanément, comment elles peuvent se nuire et comment il arrive qu'une liqueur peut offrir des organismes variés, mais bien moins nombreux, dans chaque cas particulier, qu'il n'y a de germes semés, et qu'il ne pourrait s'en développer à la rigueur. Les premiers qui sont en voie de multiplication étouffent les autres (1).

Toutes les personnes qui ont étudié les productions organisées des infusions ont pu faire la remarque qu'une infusion est privée plus ou moins complétement d'Infusoires, s'il arrive qu'elle se couvre de Mucédinées, dans les premiers jours de son exposition à l'air. Et, inversement, lorsqu'elle débute par des Infusoires, elle a peine à montrer des moisissures. La cause de ce fait est du même ordre que celle dont je viens de parler. Dans le premier cas, l'oxygène est absorbé par les Mucédinées, dans le second par les In-

---

(1) C'est donc à tort, selon moi, que M. Pouchet donne *comme une immense objection* que les poussières qu'il a semées ne lui ont pas fourni plus de Mucédinées qu'il n'en apparaît sans semence. Qu'il veuille bien les semer, par exemple, sur une même liqueur, placée dans un vase divisé en compartiments, et il verra que les corpuscules de l'air semés dans ces compartiments lui fourniront des productions très-diverses. C'est en définitive ce que je fais quand j'opère sur plusieurs ballons séparément.

Toutes les conditions seront pareilles, mais dans chaque petit compartiment les premières productions qui auront poussé ne nuiront en rien à celles des cases voisines. Seulement la variété des productions ne sera pas indéfinie parce qu'elle est limitée, comme on le sait, par la nature de l'infusion.

fusoires. Ce que je dis de l'oxygène peut s'appliquer sans doute aux autres aliments de ces petits êtres.

J'ai représenté, *fig.* 17, *Pl. II*, la Mucédinée développée dans le goulot du ballon, lequel a été ouvert le 31 janvier, afin de pouvoir étudier les productions auxquelles il avait donné lieu.

Au fond du liquide qui s'était éclairci depuis plusieurs jours, parce que la moisissure avait à son tour nui au développement des Infusoires, il y avait un dépôt sensible, blanc-jaunâtre, formé uniquement de cadavres de petits Bacteriums et de petits Vibrions. Tous, sans exception, étaient sans mouvement autre que le mouvement brownien.

Quant à la Mucédinée, son mycelium avait poussé des tubes verticaux, translucides, incolores, non ramifiés, portant à leur extrémité de petites boules colorées en brun foncé dans les individus les plus âgés. Ces sporanges s'écrasent facilement sous la lame de verre, en laissant voir des spores dans leur intérieur. On reconnaît alors très-nettement que ces sporanges ont une enveloppe membraneuse, car celle-ci se déchire par la pression. Si alors on fait arriver une goutte d'eau sous la lame de verre, instantanément la petite sphère se vide, et il en sort par courants rapides des amas de spores ovoïdes, d'une translucidité parfaite et d'une grande netteté de contours. Leur diamètre varie de 0,006 à 0,008 de millimètre. Ce sont tous les caractères de l'espèce la plus commune du genre *Ascophora*. Mais en outre, à côté de cette Mucédinée, j'en ai rencontré une très-différente appartenant au genre *Penicillium*, représentée *fig.* 18; et dans l'intérieur même du petit tube à poussières, mêlée aux fibres du coton, se trouvait une *Torula* en grosses cellules de 0,02 à 0,04 de millimètre de diamètre, jointe à des articles beaucoup plus longs provenant d'un développement de ces cellules généralement très-granuleuses. Elle est représentée *fig.* 19.

Je pourrais multiplier beaucoup les exemples de productions nées dans l'eau de levûre sucrée par le fait de l'ensemencement des poussières de l'air, au sein d'une atmosphère d'air chauffé préalablement et par elle-même tout à fait inactive. J'ai choisi de préférence pour les décrire les essais qui m'avaient montré des productions organisées très-communes, et qui apparaissent fréquemment sur les liquides de la nature de ceux que j'employais. Mais les Mucorées, les Torulacées, les Mucédinées les plus diverses, prennent naissance. Quant aux Infusoires, ce sont toujours, pour ce genre de liquides, de petits *Bacteriums*, les plus petites Monades ou les plus petits des Vibrions.

Or toutes ces productions sont précisément de la nature de celles que l'on voit apparaître dans la liqueur dont il s'agit, lorsqu'elle est librement exposée au contact de l'air ordinaire. En ce qui concerne les Infusoires, je puis affirmer que jamais dans aucune circonstance je n'ai vu l'eau de levûre sucrée donner naissance à des Infusoires autres que les Bacteriums et les plus petits des Vibrions. L'Infusoire le plus gros que j'aie rencontré est le *Monas lens* de $0^{mm},004$ de diamètre, et encore je ne l'ai vu que fort rarement, soit à l'air libre, soit dans les ballons fermés. Quant aux végétaux, ce sont des Mucors, des Mucédinées ordinaires ou des Torulacées (1).

---

(1) Je dois dire ici, une fois pour toutes, que j'appelle *Mucors* les productions organisées végétales qui se développent de préférence à la surface des liquides, et qui offrent un aspect plus ou moins gras ou gélatineux, en pellicules minces ou épaisses, humides ou sèches, et quelquefois chagrinées; *Mucédinées*, les moisissures proprement dites dont le mycelium est formé de tubes diversement ramifiés, et qui offrent à la surface du liquide des organes de fructification ordinairement colorés sous la forme de poussières, et quelquefois de tubes visibles à l'œil nu, terminés par des sporanges comme dans les moisissures les plus vulgaires; et enfin *Torulacées* les petites plantes cellulaires non tubulées, qui se montrent au fond du liquide où elles se multiplient par bourgeonnement, en affectant la forme de précipités, à la manière de la levûre de bière.

On pourrait peut-être se demander si, dans les expériences qui précèdent, le coton, en tant que matière organique, n'a pas eu quelque influence sur les résultats. Il est surtout utile de savoir ce qui arriverait si l'on répétait les manipulations sur des ballons préparés comme on l'a dit, et en éloignant les poussières de l'air. En d'autres termes, la manipulation à laquelle il faut recourir pour l'introduction des poussières n'a-t-elle par elle-même aucune influence? Il est indispensable de s'en assurer.

Afin de répondre à ces questions, j'ai remplacé le coton par de l'amiante. Les bourres d'amiante, après une exposition de quelques heures au courant d'air de l'aspirateur, *fig.* 1, ont été introduites dans les ballons en suivant les indications qui précèdent, et elles ont donné des résultats tout à fait de même ordre que ceux que nous venons de rapporter. Mais avec des bourres d'amiante préalablement calcinées et non chargées de poussière, ou chargées de poussière, mais chauffées ultérieurement, il ne s'est produit ni trouble, ni Infusoires, ni plantes d'aucune sorte. Les liquides ont conservé une parfaite limpidité. J'ai répété un grand nombre de fois ces expériences comparatives, et j'ai toujours été surpris de leur netteté, de leur constance parfaite. Il semblerait, en effet, que des expériences de cette délicatesse devraient offrir quelquefois des résultats contradictoires amenés par des causes d'erreur accidentelles. Or il ne m'est pas arrivé une seule fois de voir réussir les expériences *à blanc*, comme je n'ai jamais vu l'ensemencement des poussières ne pas fournir des productions organisées.

En présence de tels résultats, confirmés et agrandis par ceux des chapitres suivants, je regarde, comme mathématiquement démontré, que toutes les productions organisées, qui se forment à l'air ordinaire dans de l'eau sucrée albumineuse, préalablement portée à l'ébullition, ont pour origine les particules solides qui sont en suspension dans l'air.

Mais, d'autre part, nous avons vu au chapitre II que ces particules solides renferment, au milieu d'une foule de débris amorphes : carbonate de chaux, silice, suie, brins de laine, etc., des corpuscules organisés qui ressemblent, à s'y méprendre, aux petites graines des productions dont nous avons reconnu la formation dans cette liqueur. Ces corpuscules sont donc les germes féconds de ces productions.

Concluons, en outre, que si l'air chauffé mis en présence d'une conserve d'Appert formée par de l'eau sucrée albumineuse, telle que du moût de raisin, ne s'altère pas, ainsi que l'a trouvé le premier le Dr Schwann, c'est que la chaleur a détruit les germes que cet air charriait. C'est ce que prévoyaient tous les adversaires de l'hétérogénie. Je n'ai fait qu'en donner des preuves solides et décisives, et obliger les esprits non prévenus de rejeter bien loin toute idée de l'existence dans l'air d'un principe plus ou moins mystérieux, gaz, fluide, ozone, etc., ayant la propriété de provoquer une organisation quelconque dans les infusions.

Il y aurait ici à traiter une question bien intéressante, sur laquelle je reviendrai dans une publication spéciale, et qui ne manquera pas de surprendre le lecteur. Rien n'est plus propre que la liqueur étudiée dans les pages précédentes à donner naissance à la fermentation alcoolique. L'eau de levûre sucrée est constituée à la manière du moût de raisin, du moût de bière, du jus de betterave, etc., liquides qui, exposés au contact de l'air ordinaire, entrent facilement en fermentation. Or, dans un nombre considérable d'expériences disposées comme je l'ai dit précédemment, et où j'ai semé des poussières de l'air dans de l'eau de levûre sucrée, il ne m'est jamais arrivé d'obtenir la fermentation du liquide sucré (1).

C'est ici le lieu de faire remarquer qu'il n'y a rien de plus contraire à la vérité que cette assertion souvent repro-

(1) Je montrerai ultérieurement que cette particularité tient au rapport qui existait dans mes expériences entre les volumes de l'air et du liquide.

duite par les partisans de la doctrine des générations spontanées, « que l'apparition des premiers organismes est toujours précédée par des phénomènes de fermentation ou de putréfaction, et que la formation des animalcules dans les macérations vient à la suite d'un dégagement de gaz divers dus à la décomposition des substances que l'on a employées, et que c'est après la manifestation de ces phénomènes qu'il se forme à la surface des liquides une pellicule particulière (1). » Aussi, lorsque l'on me parle de mouvement fermentescible, que je détermine dans mes liqueurs en y semant les poussières, *mouvement fermentescible nécessaire pour l'évolution des forces génésiques,* je ne vois là que des mots vagues, auxquels l'expérience m'apprend à ne prêter aucun sens raisonnable.

CHAPITRE V.

EXTENSION DES RÉSULTATS QUI PRÉCÈDENT A DE NOUVEAUX LIQUIDES TRÈS-ALTÉRABLES. — URINE. — LAIT. — EAU SUCRÉE ALBUMINEUSE MÊLÉE DE CARBONATE DE CHAUX.

§ I. — *Urine.*

On sait avec quelle facilité l'urine fraîche s'altère au contact de l'air atmosphérique. Le plus ordinairement elle perd son acidité, se trouble, répand une forte odeur ammoniacale, et dépose des cristaux de diverses natures. Une étude microscopique attentive permet de reconnaître que le trouble de la liqueur, le dépôt qui se forme au fond du vase, la pellicule qui souvent recouvre peu à peu toute la surface du liquide, sont constitués par des productions organisées (2). Voici les plus fréquentes : la pellicule de la surface du liquide est souvent une membrane mucorée, formée de granulations ou mieux d'articles d'une extrême

(1) POUCHET, *Traité de la génération spontanée,* 1859, p. 352 et 353.

(2) Je laisse de côté, bien entendu, les dépôts muqueux, amorphes, qui prennent naissance dans l'urine par son refroidissement.

ténuité; on dirait des amas de *Bacterium termo* sans mouvement. Cela paraît d'autant plus probable que, dans cette même pellicule, fourmille cet Infusoire, outre de très-petites Monades se mouvant circulairement avec rapidité. Cette pellicule membraneuse tombe en tout ou en partie au fond du vase, dès qu'elle devient assez lourde en quelques points, puis une nouvelle se reforme, laquelle tombe à son tour; de là l'origine de certains dépôts de l'urine en voie d'altération.

D'autres fois il se développe à la surface de l'urine des îlots de Mucédinées, surtout le *Penicillium glaucum*, qui ne s'y propage cependant que péniblement, sans y prendre sa couleur vert-bleuâtre bien franche.

Enfin, lorsque la température ambiante ne s'élève pas à plus de 15°, l'urine se couvre assez fréquemment d'une pellicule continue, difficile à déchirer, et qui se reforme aussitôt sans solution de continuité, dès que l'on retire la baguette de verre avec laquelle on essaye de disjoindre ses parties. Lorsque cette pellicule prend naissance, il arrive assez souvent que l'urine reste acide et ne se trouble pas sensiblement.

Cette pellicule est formée par une Mucorée remarquable, fort analogue à la Torulacée, *fig.* 15, *Pl. II*, mais que je crois néanmoins différente spécifiquement. Elle est représentée *fig.* 20. Ce sont des cellules translucides où le noyau est rarement apparent, se multipliant par bourgeonnement. Le diamètre des cellules varie de $0^{mm},0045$ à $0^{mm},0065$, sensiblement plus petit que celui des globules de levûre de bière.

Quant au dépôt qui prend naissance au fond et sur les parois d'un vase d'urine exposée à l'air, il renferme, outre les productions tombées de la surface, des cristaux de nature variable. Mais ce que je veux surtout faire remarquer, c'est l'existence d'une Torulacée en chapelets de très-petits grains, *fig.* 21, toutes les fois que la liqueur est devenue

ammoniacale par la transformation de l'urée. Je suis très-porté à croire que cette production constitue un ferment organisé, et qu'il n'y a jamais transformation de l'urée en carbonate d'ammoniaque, sans la présence et le développement de ce petit végétal. Cependant mes expériences sur ce point n'étant pas encore achevées, je dois mettre quelque réserve dans mon opinion. Ce que puis affirmer dans tous les cas, c'est l'inexactitude d'un fait qui a été souvent cité dans les discussions auxquelles ont donné lieu les théories relatives à l'origine des fermentations. Ce fait bien connu consisterait dans la décomposition de l'urée, sous l'influence de la fermentation alcoolique du sucre. Toutes les fois que j'ai vu l'expérience réussir, la levûre de bière s'est trouvée mêlée à la Torulacée en chapelets dont je viens de parler, et lorsque la levûre de bière restait homogène, sans mélange d'aucune autre production particulière, l'urée n'avait éprouvé aucune altération. Le fait qui précède, mieux étudié, concorde donc avec les idées nouvelles que j'ai émises dans ces dernières années au sujet de l'origine des fermentations proprement dites.

Nous venons de reconnaître les productions les plus ordinaires de l'urine exposée au contact de l'air, et qui s'y montrent simultanément ou séparément. Étudions maintenant ce qui se passe lorsque l'urine est soumise à l'action de l'air qui a été chauffé. Pour cela, reprenons l'appareil de la *fig.* 10, *Pl. I.*

De l'urine fraîche filtrée est mise à bouillir pendant deux à trois minutes dans le ballon, communiquant avec le tube de platine chauffé au rouge. On cesse alors l'ébullition, de manière que le ballon, refroidi, soit rempli d'air calciné sous la pression et à la température ordinaire; puis on le ferme à la lampe, à la naissance de la partie effilée de son col. On porte alors le ballon, tel qu'il est représenté *fig.* 11, à l'étuve, à la température de 25 à 30°, température si favorable à la putréfaction de l'urine. Il peut y sé-

journer indéfiniment, sans éprouver d'autre altération qu'une oxydation lente de la matière albumineuse de l'urine; du moins l'urine se fonce un peu en couleur avec le temps, et l'analyse de l'air du ballon accuse une perte d'oxygène et un gain d'acide carbonique.

Le 14 avril 1860, j'ai analysé l'air d'un ballon préparé comme je viens de le dire, et qui était à l'étuve depuis le 13 février de la même année. L'air renfermait alors :

Azote par différence	76,8
Oxygène	19,3
Acide carbonique	3,9
	100,0

Mais la limpidité de l'urine reste parfaite, même après dix-huit mois, et il n'y apparaît pas la plus petite production animale ou végétale; elle conserve également son acidité et son odeur premières.

L'urine, qui a été portée à la température de l'ébullition, n'éprouve donc aucune putréfaction ou fermentation en présence de l'air chauffé (1).

Voyons maintenant ce qui arrive à ce liquide, lorsque toutes les conditions précédentes sont remplies, et que l'on

(1) Mais il ne sera pas inutile de faire remarquer encore ici que cette expérience, effectuée avec l'aide de la cuve à mercure, donne des résultats positifs, sans que l'on introduise en apparence rien qui puisse contenir des germes. Que l'on prenne, par exemple, le ballon de la *fig.* 11, et que l'on brise sa pointe au fond de la cuve à mercure, puis que l'on fasse sortir du gaz afin que le mercure puisse rentrer ensuite dans le ballon; il arrivera au moins neuf fois sur dix, sinon toujours, que des moisissures ou de petits Infusoires apparaîtront dans la liqueur. C'est le mercure qui en apporte les germes.

Je ne rapporterai qu'une expérience de ce genre.

Le ballon dont il est question dans le texte a été reporté à l'étuve le 14 avril, après qu'on eut prélevé sur la cuve à mercure le volume d'air nécessaire à l'analyse. Ce ballon était renversé dans un verre à pied sur le mercure. Or, voici ce qui se passa : le 16 avril, il y avait au fond de l'urine, à la surface de séparation de l'urine et du mercure, douze petites touffes de mycelium. Le liquide avait conservé une limpidité parfaite, preuve de l'absence absolue des Infusoires. Le 21 avril, plusieurs des petites touffes réu-

y dépose les poussières qui existent en suspension dans l'air.

Le 16 mars 1860, j'introduis dans un ballon contenant de l'urine et de l'air chauffé, une petite bourre d'amiante qui avait été exposée pendant quelques heures à un courant d'air ordinaire.

L'introduction des poussières fut pratiquée en suivant la méthode de la *fig.* 12, avec toutes les précautions déjà indiquées au précédent chapitre.

Le 17 mars il n'y a ni trouble, ni moisissures, ni Torulacée. Pas de cristaux déposés.

Le 18, pas de moisissure apparente, ni dans le tube, ni ailleurs, mais le liquide est trouble, comme cela arrive toutes les fois qu'il y a développement d'Infusoires. Ainsi que je l'ai fait observer, c'est le mouvement même de ces petits êtres qui est la cause du trouble de la liqueur. Dès qu'ils périssent par privation d'air, ils se rassemblent au fond du vase, comme ferait un précipité, et le liquide s'éclaircit.

Le 19 mars, le trouble existe encore et a déjà formé un dépôt très-sensible au fond du ballon, dépôt blanc, un peu visqueux.

---

nies par juxtaposition se sont tellement accrues, qu'elles ont atteint la surface de l'urine et que leurs tubes se trouvent ainsi en contact avec l'air. Le liquide est toujours d'une parfaite limpidité. Dès le 21 avril au soir, un îlot est constitué à la surface du liquide, avec sporanges visibles, de couleur verte et rappelant tout à fait le *Penicillium glaucum*.

Quelques jours après, la Mucédinée occupait plus de la moitié de la surface du liquide. J'analyse alors de nouveau le gaz du ballon. Il renfermait :

Acide carbonique..........	19,5
Azote par différence.........	80,5
Oxygène..................	0,0
	100,0

Remarquons en passant que, d'après cette analyse, une Mucédinée épuise par sa végétation jusqu'aux plus petites quantités d'oxygène libre de l'air d'un ballon fermé.

Le 20 et le 21 mars, toujours même état.

Le 21 au soir, beaucoup de petits cristaux sont déposés à la surface du liquide et tapissent toutes les parois du ballon. Ce dépôt de cristaux annonce que le liquide doit être ammoniacal et qu'il s'est altéré suivant un des modes ordinaires de putréfaction de l'urine, au contact de l'air ordinaire.

Le 23 mars, j'ouvre le ballon sur le mercure. Il n'y a pas de pression qui annonce qu'il y ait eu dégagement de gaz. Le liquide est très-sensiblement alcalin au papier de tournesol rouge, cependant la réaction alcaline, aussi bien que l'action de l'acide chlorhydrique, indique qu'il ne s'est pas encore formé beaucoup de carbonate d'ammoniaque. L'examen au microscope accuse la formation de trois sortes de cristaux, d'une foule de petits *Bacteriums* dont plusieurs encore très-agiles, et des Monades très-petites qui se déplacent suivant des courbes. Il y avait en outre la Torulacée (*fig.* 21, *Pl. II*) en petits grains réunis sous forme de courts chapelets. Le résultat de cet examen au microscope est représenté *fig.* 22; on a seulement figuré à part les cristaux et les productions organisées.

Le diamètre des grains de la Torulacée en petits chapelets était de $0^{mm},0015$ environ. C'est le ferment organisé que je regarde comme le ferment de l'urine, c'est-à-dire celui qui provoque la transformation de l'urée en carbonate d'ammoniaque, et qui, ultérieurement par le fait de l'alcalinité qui en résulte, amène le dépôt des urates alcalins et du phosphate ammoniaco-magnésien.

L'urine, abandonnée à elle-même et qui reste acide, laisse bien déposer des cristaux, mais ce sont des cristaux d'acide urique. J'ai dessiné, *fig.* 23, des cristaux de cet acide, déposés dans de l'urine qui était restée acide pendant quinze jours, à la température de 11°, et à la surface de laquelle n'avait pris naissance que la Mucorée déjà représentée *fig.* 20.

Je pourrais multiplier beaucoup les exemples d'altération de l'urine en présence de l'air chauffé, sous l'influence des poussières qui existent dans l'air ordinaire, mais cela aurait peu d'utilité (1) : *Bacteriums, Monades, Mucédinées, Torulacées* diverses, voilà toujours ce que l'on observe. Cependant les Mucédinées sont en général moins fréquentes que dans les expériences avec l'eau sucrée albumineuse. Ce qu'il faut surtout remarquer, c'est qu'il n'y a pas plus de variété dans les productions qu'offre l'urine exposée à l'air ordinaire, qu'il n'y en a dans celles de l'urine exposée à l'air chauffé, sous l'influence des poussières qui flottent dans l'air. La différence, si elle existe, est plutôt en faveur du second mode d'expérimentation.

Notre conclusion sera donc que toutes les fois que l'urine s'altère au contact de l'air ordinaire, c'est par le fait des poussières solides que l'air charrie et qui tombent dans le liquide.

Nous pouvons déjà remarquer par les détails des expériences que j'ai rapportées jusqu'ici, combien est fréquente la formation des plus petits des Infusoires et surtout du *Bacterium termo,* qui se montre dans toutes sortes d'infusions et qui apparaît presque toujours avant les autres In-

---

(1) Je citerai cependant encore une expérience choisie parmi celles qui ont donné en premier lieu des Mucédinées, avant toute formation d'Infusoires.

Le 2 mai 1860, je dépose dans un ballon, conservé à l'aide de la méthode indiquée *fig.* 12, une très-petite portion de bourre de coton chargée de poussières de l'air.

Le 4 mai, à huit heures du matin, une touffe de mycelium en tubes très-lâches flotte dans le liquide, qui a conservé toute sa limpidité. Le même jour, à sept heures du soir, apparaissent en outre trois traînées d'un blanc opaque, sur les parois du fond du ballon.

Le 5 mai, le développement des productions de la veille continue. Le liquide est toujours d'une parfaite limpidité. Même état le 6 et le 7 mai. Du 7 au 8, le liquide se trouble uniformément par l'apparition de petits *Bacteriums,* et les moisissures restent stationnaires à partir de ce moment par privation d'oxygène. Le 9 et les jours suivants, des cristaux commencent à se déposer sur les parois du ballon.

fusoires. Cet Infusoire est si petit, qu'on ne saurait distinguer son germe et encore moins assigner la présence de ce germe, s'il était connu, parmi les corpuscules organisés des poussières en suspension dans l'air. Mais comment n'existerait-il pas dans l'air, lui qui est partout à profusion? Je n'en veux d'autres preuves que celles que l'on peut déduire de l'examen microscopique d'une foule de substances en putréfaction. Que l'on se rappelle également les observations de Leewenhoeck sur les Infusoires de la matière blanche qui s'amasse entre les dents, et qui ne fait défaut dans la bouche de personne, quel que soit le soin que l'on prenne à tenir ses dents dans un état de propreté aussi parfait que possible. Les *Bacteriums* fourmillent dans la plus petite parcelle de cette matière. On les retrouve en grande quantité dans le canal intestinal et les matières des excréments (1).

---

(1) M. Pouchet a souvent rappelé, sous forme d'objection aux idées que je défends dans ce Mémoire, que dans les vaisseaux clos, ce sont toujours les plus petits Infusoires qui prennent naissance. Cela est vrai, et cette remarque mériterait un examen sérieux, s'il était prouvé qu'une même liqueur donne au contact de l'air ordinaire de gros Infusoires, tandis qu'elle en fournit seulement de très-petits dans un ballon, en présence de l'air chauffé. Mais cela n'est pas. Et si M. Pouchet connaît une liqueur qui, *après avoir subi la température de l'ébullition à 100 degrés, donne naissance, après deux ou trois jours seulement, à de gros Infusoires,* lorsqu'elle est exposée à l'air libre, j'affirme que je pourrai y faire naître ces mêmes gros Infusoires, en opérant dans des ballons, au contact de l'air chauffé, et par l'influence seule des poussières qui sont en suspension dans l'air. Si, au contraire, cette liqueur ne donne de gros Infusoires qu'après un temps assez long, et après qu'il y aura eu succession dans la liqueur de plusieurs générations des petits Infusoires, la difficulté de faire naître les gros dans un volume limité d'air, tiendra simplement à ce que l'air altéré par le développement des premiers et très-petits Infusoires, et ayant perdu tout son oxygène, l'éclosion des germes des gros Infusoires ne pourra plus avoir lieu. Mais la difficulté pourra être levée facilement, dans ce cas, si l'on s'arrange de manière à renouveler l'air chauffé dans le ballon.

En opérant comme je l'ai dit, je n'ai pas vu naître de gros Infusoires dans l'eau sucrée albumineuse, ou dans l'urine, préalablement portées à l'ébullition. Je n'ai vu ni Kolpodes, ni Vorticelles, ni Paramécies.... Mais je n'ai

§ II. — *Lait.* — *Eau sucrée albumineuse avec carbonate de chaux.*

L'étude du lait et de quelques autres liquides va nous offrir des résultats qui paraîtront au premier abord singulièrement embarrassants. Lorsqu'il s'est agi dans les chapitres précédents de l'eau de levûre sucrée et de l'urine, nous avons reconnu que ces liquides, portés à la température de l'ébullition à 100° pendant deux ou trois minutes, puis exposés au contact de l'air qui a subi la température rouge, n'éprouvent aucune altération. L'expérience, conduite comme je l'ai décrite en se servant de l'appareil *fig* 10, *Pl. I*, n'est jamais en défaut.

Cela posé, si l'on répète cette même expérience sur le lait ordinaire, on peut être assuré que le lait se caillera et se putréfiera constamment.

Le 10 avril 1860, je prépare un ballon de lait avec l'appareil de la *fig.* 10. L'ébullition a duré deux minutes, depuis le moment où la vapeur d'eau avait déjà assez échauffé la partie effilée du col pour que l'on ne puisse y tenir la main. Après le refroidissement du liquide, on ferme à la lampe le col du ballon comme à l'ordinaire, et on le porte dans une étuve à la température de 25° à 30°.

Le 17 avril, le lait de ce ballon est caillé. Aucune apparence de dégagement de gaz. Je détache le col par un trait de lime. Faible odeur de lait caillé. Le petit-lait est alcalin autant que le lait frais. Examiné au microscope, je le trouve rempli de Vibrions d'une même espèce, mais de longueurs très-variables. Ils ont un mouvement lent, flexueux; il n'y

---

pas davantage aperçu ces Infusoires dans ces mêmes liqueurs, lorsqu'elles étaient exposées au libre contact de l'air, et il est juste que l'on ne m'invite pas à faire apparaître dans mes expériences des Infusoires de nature plus diverse que celle que l'on observe dans les essais à l'air libre, toutes choses égales d'ailleurs.

a pas du tout de *Bacterium termo,* ni aucune autre production animale ou végétale. Il n'est donc pas douteux que le lait s'est caillé sous l'influence de la vie de ces Vibrions, peut-être par le fait de la production d'un liquide analogue à la présure. Une foule de ces Vibrions avaient jusqu'à $0^{mm},05$; les plus petits avaient $0^{mm},004$ de longueur. Beaucoup étaient sans mouvements.

L'analyse de l'air du ballon a donné :

Oxygène...............	0,8
Acide carbonique.........	17,2
Hydrogène.............	0,2
Azote par différence.......	81,8
	100,0

Il résulte de cette analyse que l'oxygène avait en grande partie disparu, et avait été remplacé par de l'acide carbonique, sans nul doute sous l'influence de la respiration des Vibrions. Le fait de l'existence des Vibrions encore vivants à l'ouverture du ballon, bien qu'il n'y eût pas $\frac{1}{100}$ d'oxygène, montre que la vie de ces petits êtres se poursuit tant qu'il y a de l'oxygène, et lors même que la proportion d'acide carbonique est considérable. Nous avons déjà constaté un fait de même ordre pour les Mucédinées à la page 54.

Bien que le lait de ce ballon ait mis sept jours à se cailler, du 10 au 17 avril, il ne faut pas en conclure que le phénomène ne s'est manifesté qu'après sept jours. Si l'on avait ouvert le ballon le 12, le 13 avril on aurait reconnu déjà la présence des Infusoires et un commencement très-faible de coagulation.

La coagulation se manifeste en général de trois à dix jours; mais je l'ai vue dans un cas ne se déclarer qu'après un mois de séjour à l'étuve, du 11 mars au 16 avril. Cela indique seulement que les Infusoires se sont multipliés péniblement et lentement.

Les expériences dont nous venons de parler m'ont toujours offert des résultats analogues. Le lait soumis à l'ébullition à 100°, et abandonné au contact de l'air chauffé, se remplit après quelques jours de petits Infusoires, le plus souvent d'une variété de *Vibrio lineola* (*fig.* 24, *Pl. II*) et de *Bacteriums*, et, tout en conservant son alcalinité, il se caille.

Je n'ai jamais vu se former dans le lait ainsi traité autre chose que des Vibrions et des *Bacteriums*, aucune Mucédinée, aucune Torulacée, aucun ferment végétal. Il n'y a pas de doute que cela tient à ce que les germes de ces dernières productions ne peuvent résister à 100° au sein de l'eau, ce que j'ai d'ailleurs constaté par des expériences directes. Et de même nous allons reconnaître que, si le lait se putréfie dans les circonstances précédentes, c'est que les germes des Infusoires dont nous venons de parler peuvent résister à la température humide de 100°, lorsque le liquide où on les chauffe jouit de certaines propriétés.

Pour ce qui est de la coagulation du lait, nous voyons par ces expériences que le lait abandonné au contact de l'air se caille sous deux influences très-différentes. Il peut se cailler par le fait du développement d'Infusoires, phénomène qui rentre probablement dans les cas de coagulation du lait par la présure. Il y a lieu de rechercher si, par suite de la vie des Infusoires, il prend naissance un liquide analogue à celui des présures naturelles ou artificielles, qui peuvent, elles aussi, produire la coagulation sans acidité. Il y a d'autre part la coagulation du lait sous l'influence de l'acide lactique. Lorsque le lait frais, non bouilli, est abandonné au contact de l'air, la coagulation est due le plus souvent à cette seconde cause. Quant à l'acidité elle-même, elle est occasionnée par le développement de ferments végétaux, particulièrement le ferment lactique, qui transforment le sucre de lait en acide lactique ou en d'autres acides, ferments qui ne peuvent prendre naissance lorsque le lait a été

bouilli, et qu'il est exposé à l'air chauffé, parce que les germes de ces ferments ne résistent pas à 100°.

J'ai dit que la putréfaction du lait qui a été chauffé à 100°, et qui se trouve exposé à l'air *calciné*, était due à ce que, dans certains cas, les germes des Vibrions résistaient à la température de 100°. Il est facile de s'en convaincre. Reprenons, en effet, l'appareil de la *fig.* 10, *Pl. I*, et faisons bouillir le lait à une température un peu supérieure à 100°, 110° au maximum, en adaptant à l'extrémité gauche du tube de platine le tube de verre de la *fig.* 10 *bis*, plongeant de 40 à 50 centimètres cubes dans le mercure de la longue cuvette que représente cette même figure. Détachons ce tube de verre lorsque l'ébullition du lait aura duré seulement une minute ou deux; puis fermons à la lampe le col du ballon comme nous l'avons toujours fait. Ces ballons ainsi préparés pourront alors rester indéfiniment à l'étuve, sans jamais donner lieu à la moindre production, moisissure ou Infusoire quelconques.

Le lait conserve sa saveur, son odeur et toutes ses qualités. Il est surprenant que sa matière grasse ne s'oxyde pas plus rapidement en présence d'un volume d'air aussi considérable. Cette oxydation existe cependant, mais elle est très-faible. Voici l'analyse de l'air d'un ballon qui était resté quarante jours à l'étuve :

Oxygène..................	18,37
Acide carbonique............	0,16
Azote par différence.........	81,47
	100,00

Sous l'influence de cette oxydation directe, la crème se grumelle un peu, et communique au lait une légère saveur de suif.

Ainsi donc la putréfaction du lait, bouilli à 100° et exposé à l'air chauffé, n'était qu'un accident provoqué par

ce fait, que la température de l'ébullition n'avait pas été assez élevée. Il suffit de la pratiquer à 100 et quelques degrés, et même de la prolonger à 100°, pour que les résultats aient toute la netteté et toute la précision de ceux que nous avons déjà obtenus en opérant sur l'eau de levûre sucrée et sur l'urine.

Mais, dira-t-on, comment se fait-il que l'eau de levûre sucrée et l'urine n'aient besoin de subir qu'une ébullition à 100°, pour que jamais on n'y voie apparaître des Vibrions au contact de l'air chauffé. Nous allons reconnaître que cela est dû vraisemblablement à ce que ces liquides sont très-faiblement acides, tandis que le lait est alcalin. En effet, j'ai reconnu que l'on peut faire produire des Vibrions, à l'aide de l'eau de levûre sucrée, au contact de l'air calciné. Il suffit de faire bouillir la liqueur à 100° en présence d'un peu de carbonate de chaux, qui rend la liqueur neutre ou légèrement alcaline.

Le 21 mars 1860, je prépare six ballons à l'aide de l'appareil *fig.* 10, chacun d'eux renferme :

10 grammes de sucre.
100 cent. cubes d'eau de levûre de bière (0,5 de matière solide).
1 gramme de carbonate de chaux.

Après les avoir remplis d'air calciné, je les ferme à la lampe d'émailleur, et je les dépose à l'étuve.

Le 25 mars, le liquide de ces ballons est trouble, et tout annonce qu'ils renferment des Infusoires. Le trouble a commencé pour trois d'entre eux dès le 23 mars.

J'ouvre un de ces ballons le 25 mars, et je trouve, en effet, le liquide rempli de très-petits Vibrions dont plusieurs se meuvent visiblement, quoique avec beaucoup de lenteur; ils sont comme malades. Le 5 avril, les quatre ballons qui n'ont pas été ouverts montrent à leur surface un Mucor gélatineux, épais, chagriné et de couleur rougeâtre. Au microscope, ce Mucor est constitué par un amas de granula-

tions d'une extrême ténuité. Au fond du liquide se trouve un dépôt de cadavres de petits Vibrions. Je pense que ce Mucor est une espèce cryptogamique végétale indépendante de la production des Vibrions, et que, conséquemment, le germe de ce Mucor particulier, aussi bien que le germe des Vibrions, a résisté, dans ces conditions particulières, à la température de 100° pendant deux à trois minutes.

Si maintenant nous répétons ces mêmes essais en faisant bouillir le liquide à 105° seulement, comme nous l'avons fait tout à l'heure pour le lait, dans aucun cas on ne verra se former le moindre trouble, ni Mucorée quelconque. Dès lors, il n'est pas douteux que si le lait s'altère en présence de l'air calciné, lorsqu'il n'a subi qu'une ébullition à 100°, c'est qu'il est légèrement alcalin, puisqu'il suffit d'ajouter un peu de craie à l'eau de levûre sucrée pour lui communiquer les mêmes propriétés, propriétés qu'elle n'a jamais si elle est mise à bouillir sans addition de craie.

Mais poursuivons ces études, et voyons ce qui arrive en présence de l'air calciné, lorsque l'on sème les poussières de l'air dans du lait conservé intact par une ébullition à 100 et quelques degrés.

Le 7 avril 1860 je fais passer dans un ballon, dont le lait, bouilli à 108°, est resté sans altération depuis deux mois, une portion d'une petite bourre d'amiante chargée des poussières en suspension dans l'air.

Le 9 et le 10 avril, le lait paraît intact. Mais déjà le 10 avril au soir, la couche crémeuse de la surface emprisonne des bulles de gaz. J'agite pour les faire disparaître; deux heures après, de nouvelles bulles sont déjà reformées. Le 11, la fermentation continue à se manifester par des bulles de gaz; mais le lait n'est pas caillé. Le 12, même état que la veille.

Le 15 avril, le lait, sans être caillé, paraît éclairci. J'ouvre le ballon sur la cuve à mercure, afin d'en étudier le contenu. Une quantité notable de gaz sort avec force du ballon; il est

donc certain qu'il y a eu fermentation. Cependant le liquide n'est pas acide; il a même encore au papier de tournesol rouge un soupçon d'alcalinité. Son odeur est faible, quoique sensible et toute particulière; c'est l'odeur du lait aigre, ou plus exactement l'odeur des petits enfants à la mamelle lorsqu'ils sont mal soignés. La saveur du lait est douce en premier lieu, puis elle fait bientôt place à une autre saveur très-désagréable qui a quelque chose d'amer et de poivré. Exposé pendant quelques instants au bain-marie, le lait se caille aussitôt en donnant un petit-lait tout opaque. Au microscope, on voit mêlés aux globules de beurre une foule de petits articles souvent étranglés au milieu : c'est la variété allongée du *Bacterium termo*, qui était mêlée, en outre, au *Vibrio lineola* de petite dimension. Tous sont sans mouvement. On voit d'autre part une foule d'articles d'un diamètre presque double, caractérisés par une espèce de tête sphérique à une extrémité. Leur nombre est au moins égal à celui des Bacteriums et des Vibrions. Comme eux, ils sont sans mouvements apparents.

Voici l'analyse du gaz :

Oxygène	2,3
Acide carbonique	28,6
Hydrogène	11,0
Azote par différence	58,1
	100,0

J'ai répété cette expérience à diverses reprises sur le lait ou sur l'eau de levûre sucrée mêlée de carbonate de chaux; elle a toujours donné des résultats analogues, c'est-à-dire qu'il ne m'est jamais arrivé de semer les poussières de l'air dans des liqueurs conservées intactes par le moyen que j'ai indiqué, sans voir apparaître au bout de très-peu de jours, soit des Mucors ou Mucédinées diverses, soit des Infusoires. Il résulte de là que si le lait bouilli à 100 et quelques degrés ne s'altère ni ne se caille au contact de l'air

chauffé, ce n'est pas qu'il en ait perdu la propriété, puisqu'il suffit d'y déposer des poussières recueillies dans l'air ordinaire, pour le voir donner lieu à des productions organisées de même ordre que celles que le lait frais montre, au bout de quelques jours, quand on l'expose à l'air ordinaire. Conséquemment, s'il se putréfie, et présente des Infusoires au contact de l'air chauffé, lorsqu'il n'a été bouilli qu'à 100°, c'est évidemment que les germes de ces Infusoires résistent à la température de 100° pendant quelques minutes. L'expérience suivante achèvera d'en donner une preuve directe.

Un ballon de lait est conservé intact depuis deux mois en présence de l'air calciné. J'y dépose des poussières de l'air en suivant la méthode indiquée *fig.* 12, *Pl. I*, et décrite au chapitre IV. Je referme immédiatement le ballon à la lampe, et je le porte tout entier dans une marmite pleine d'eau en ébullition vive. Je l'y ai laissé cinq minutes, et je l'ai retiré alors pour le porter à l'étuve : c'était le 24 juillet 1860. Le 30 juillet, il commence visiblement à se cailler; le 31, il l'est complétement. Je l'ouvre alors pour étudier le liquide au microscope; j'y découvre une foule de Bacteriums et de Vibrions très-agiles. Au papier de tournesol rouge, le petit-lait a conservé toute son alcalinité première.

J'aurais bien désiré rechercher quelle est la véritable origine des germes des Vibrions qui apparaissent dans le lait bouilli à 100°, puis exposé à l'air calciné. Ces germes existent-ils dans le lait naturel? Cela n'est pas impossible. Cependant je suis plus porté à croire qu'ils appartiennent simplement aux poussières qui tombent dans le lait pendant et après la traite, ou qui se trouvent toujours dans les vases employés pour recueillir le lait. J'ai rencontré des difficultés que je n'ai pas encore levées, pour introduire dans mes ballons, en présence de l'air chauffé, du lait naturel, n'ayant eu aucun contact avec l'air ordinaire. J'ai pu réaliser convenablement l'expérience avec l'urine, et j'ai vu que cette

liqueur restait tout à fait sans altération au contact de l'air calciné, bien qu'elle n'eût subi aucune élévation de température. Néanmoins, ce sont des expériences que je me propose de reprendre et de suivre avec des soins particuliers. Tout le monde en comprendra l'importance.

CHAPITRE VI.

AUTRE MÉTHODE TRÈS-SIMPLE POUR DÉMONTRER QUE TOUTES LES PRODUCTIONS ORGANISÉES DES INFUSIONS (PRÉALABLEMENT CHAUFFÉES) ONT POUR ORIGINE LES CORPUSCULES QUI EXISTENT EN SUSPENSION DANS L'AIR ATMOSPHÉRIQUE.

Je crois avoir établi rigoureusement dans les chapitres précédents que toutes les productions organisées des infusions, préalablement chauffées, n'ont d'autre origine que les particules solides que l'air charrie toujours et qu'il laisse constamment déposer sur tous les objets. S'il pouvait rester encore le moindre doute à cet égard dans l'esprit du lecteur, il serait levé par les expériences dont je vais parler.

Je place dans un ballon de verre une des liqueurs suivantes, toutes fort altérables au contact de l'air ordinaire, eau de levûre de bière, eau de levûre de bière sucrée, urine, jus de betteraves, eau de poivre; puis j'étire à la lampe le col du ballon de manière à lui donner diverses courbures, comme l'indiquent les *fig.* 25, *Pl. I.* Je porte ensuite le liquide à l'ébullition pendant quelques minutes jusqu'à ce que la vapeur d'eau sorte abondamment par l'extrémité du col effilé restée ouverte, sans autre précaution. Je laisse alors refroidir le ballon. Chose singulière, bien faite pour étonner toute personne habituée à la délicatesse des expériences relatives aux générations dites spontanées, le liquide de ce ballon restera indéfiniment sans altération. On peut le manier sans aucune crainte, le transporter d'un lieu à un autre, lui laisser subir toutes les variations de température

des saisons, et son liquide n'éprouve pas la plus légère altération et conserve son odeur et sa saveur; c'est une conserve d'Appert excellente. Il n'y aura d'autre changement dans sa nature que celle que peut apporter, dans certains cas, une oxydation directe, purement chimique, de la matière. Mais nous avons vu par les analyses que j'ai fait connaître dans ce Mémoire, combien cette action de l'oxygène était bornée, *toutes les fois qu'il n'y avait pas de productions organisées développées dans les liqueurs* (1).

Il semble que l'air ordinaire, rentrant avec force dans les premiers moments, doit arriver tout brut dans le ballon. Cela est vrai, mais il rencontre un liquide encore voisin de la température de l'ébullition. La rentrée de l'air se fait ensuite avec plus de lenteur, et lorsque le liquide est assez refroidi pour ne plus pouvoir enlever aux germes leur vitalité, la rentrée de l'air est assez ralentie pour qu'il abandonne dans les courbures humides du col toutes les poussières capables d'agir sur les infusions et d'y déterminer des productions organisées. Du moins, je ne vois pas d'autre explication possible à ces curieuses expériences. Que si, après un ou plusieurs mois de séjour à l'étuve, on détache le col du ballon par un trait de lime, sans toucher autrement au ballon (*fig.* 26, *Pl. I*), et après vingt-quatre, trente-six ou quarante-huit heures, les moisissures et les Infusoires commenceront à se montrer absolument comme à

---

(1) Je montrerai, dans des travaux ultérieurs, l'importance de cette dernière remarque. Je ferai voir que beaucoup d'êtres inférieurs ont la propriété de transporter l'oxygène de l'air, en quantité considérable, sur les matières organiques complexes, et que c'est un des moyens dont se sert la nature pour transformer en eau, acide carbonique, oxyde de carbone, azote, acide nitrique, ammoniaque, les éléments des substances organiques, élaborées sous l'influence de la vie.

On peut, par exemple, à l'aide des Mycodermes réduire en eau et en acide carbonique des masses énormes d'alcool ou d'acide acétique; et par le développement, relativement faible, d'une Mucédinée quelconque, brûler un poids très-élevé de sucre, d'acide tartrique, d'acide citrique, de matière albuminoïde....

l'ordinaire, ou comme si l'on avait semé dans le ballon les poussières de l'air, suivant la méthode de la *fig.* 12.

Les mêmes expériences peuvent se répéter sur le lait, pourvu qu'on ait la précaution de produire l'ébullition sous pression à la température de 100 et quelques degrés, à l'aide de l'appareil (*fig.* 10 et *fig.* 10 *bis*, *Pl. I*), et de laisser le ballon se refroidir pendant qu'il y rentre de l'air calciné. On peut alors abandonner à lui-même le ballon ouvert. Le lait se conserve sans altération. J'ai pu laisser plusieurs mois à l'étuve de 25 à 30°, du lait préparé de cette manière, sans qu'il s'altère. On constate seulement un léger épaississement de la crème dû à une oxydation chimique directe.

Je ne connais rien de plus probant que ces expériences si faciles à répéter et que l'on peut varier de mille façons.

Je croyais à l'origine qu'il était indispensable, soit de faire rentrer de l'air calciné, une première fois, pendant le refroidissement du liquide du ballon, soit de maintenir le ballon constamment à la même température afin que l'air extérieur ordinaire ne pût en quelque sorte rentrer dans le ballon que par diffusion lente; mais j'ai reconnu ensuite que toutes ces précautions étaient exagérées. Dans les changements de température, le mouvement de l'air ne se fait sentir que dans le col avec quelque intensité, et c'est là seulement qu'il peut y avoir dépôt des germes que l'air transporte. On n'arrive à provoquer des productions organisées dans le liquide que par une très-brusque agitation du liquide. Un autre moyen qui réussit le plus souvent pour déterminer l'apparition des productions, consiste à fermer l'extrémité effilée du ballon aussitôt après ou mieux pendant l'ébullition. Le vide se fait ensuite par la condensation de la vapeur d'eau. Alors on débouche l'extrémité fermée du col recourbé, l'air extérieur rentre avec force, emportant avec lui toutes ses poussières jusqu'au contact du liquide. Dans ce cas une altération du liquide se manifeste le plus souvent au bout de quelques jours.

Je dois ajouter que j'ai en ce moment dans mon laboratoire plusieurs liqueurs très-altérables conservées depuis dix-huit mois dans des vases ouverts à cols recourbés et inclinés, notamment plusieurs de ceux qui ont été déposés sur le bureau de l'Académie des Sciences, dans sa séance du 6 février 1860, lorsque j'ai eu l'honneur de lui faire connaître ces nouveaux résultats.

Le grand intérêt de cette méthode, c'est qu'elle achève de prouver sans réplique que l'origine de la vie dans les infusions qui ont été portées à l'ébullition, est uniquement due aux particules solides en suspension dans l'air. Gaz, fluides divers, électricité, magnétisme, ozone, choses connues ou choses occultes, il n'y a absolument rien dans l'air atmosphérique ordinaire qui, en dehors de ses particules solides, soit la condition de la putréfaction ou de la fermentation des liquides que nous avons étudiés.

Le Dr Schwann, et ceux qui ont répété ou modifié ses expériences, ainsi que je l'ai déjà dit, avaient établi que ce n'est pas l'oxygène, ou du moins l'oxygène seul, qui est la condition de la vie dans les infusions, mais quelque chose, un principe inconnu, que la chaleur détruit (Schwann), que le coton détruit (Schrœder et Dusch), que détruisent les réactifs chimiques énergiques (Schultze). Là s'arrêtait l'expérience. Ces incertitudes et ces hésitations, dont nous trouvons la trace dans le Mémoire de M. Schwann, et surtout dans les travaux de M. Schrœder, autorisaient, soit l'hypothèse des germes disséminés, soit l'hypothèse de l'existence dans l'air d'un principe chimique ou physique, conclusion à laquelle M. Schrœder s'était arrêté.

Dans des recherches de cette nature, où l'esprit est dominé à son insu par le mystère impénétrable de l'origine de la vie à la surface du globe, je ne crois pas qu'il puisse y avoir d'hypothèses, si étranges soient-elles, qui ne trouvent crédit. On ne peut parvenir à les éloigner que par des faits bien étudiés et rigoureusement démontrés. Il faut in-

stituer, comme le dit avec autant de justesse que d'autorité, la Commission du prix proposé par l'Académie, « instituer des expériences précises, rigoureuses, également étudiées dans toutes leurs circonstances, et telles en un mot qu'il puisse en être déduit quelque résultat dégagé de toute confusion née des expériences mêmes. »

Je me suis efforcé de donner ce caractère à mes expériences. Si je ne me trompe, celles que j'ai fait connaître dans les chapitres précédents prouvent réellement ce qu'elles ont la prétention de prouver et qui se résume dans cette double proposition :

1° Il y a constamment dans l'air des corpuscules organisés qu'on ne peut distinguer des véritables germes des organismes des infusions ;

2° Lorsqu'on sème les corpuscules et les débris amorphes qui leur sont associés, dans des liqueurs qui ont été soumises à l'ébullition et qui resteraient intactes dans l'air préalablement chauffé si l'on n'y pratiquait pas cet ensemencement, on voit apparaître dans ces liqueurs exactement les mêmes êtres qu'elles développent à l'air libre (1).

Cela posé, un partisan des générations spontanées veut-il continuer à soutenir ses principes, même en présence de cette double proposition ? Il le peut encore ; mais alors son raisonnement sera forcément celui-ci, et j'en laisse juge le lecteur :

(1) Le lecteur remarquera le soin que je mets à indiquer toujours qu'il s'agit dans mes expériences d'infusions qui ont été portées à l'ébullition. J'espère pouvoir rechercher bientôt les effets de l'air calciné sur les liquides bruts de l'économie animale, tels que le sang, le lait, l'urine, ou sur les jus bruts des végétaux. On sait que la plupart des substances solubles ou insolubles qu'élaborent les animaux et les végétaux, possèdent certaines propriétés spéciales, qu'elles perdent sous l'influence d'une température plus ou moins élevée. Ces matières, au nombre desquelles se trouvent les produits du genre de la pepsine, de la diastase..., n'interviennent-elles pas dans le développement ou dans les modifications morphologiques des êtres inférieurs ? C'est une question qu'il me paraît utile d'examiner, et que j'aborderai prochainement.

« Il y a dans l'air, dira-t-il, des particules solides, telles que carbonate de chaux, silice, suie, brins de laine, de coton, fécule, ..., et à côté des corpuscules organisés d'une parfaite ressemblance avec les spores des Mucédinées ou avec les œufs de Infusoires. Eh bien, je préfère placer l'origine des Mucédinées et des Infusoires dans les premiers corpuscules amorphes plutôt que dans les seconds. »

A mon avis, l'inconséquence d'un pareil raisonnement ressort d'elle-même. Tout le progrès de mes recherches consiste à y avoir acculé les partisans de la doctrine de l'hétérogénie.

CHAPITRE VII.

IL N'EST PAS EXACT QUE LA PLUS PETITE QUANTITÉ D'AIR ORDINAIRE SUFFISE POUR FAIRE NAITRE DANS UNE INFUSION LES PRODUCTIONS ORGANISÉES PROPRES A CETTE INFUSION. — EXPÉRIENCES SUR L'AIR DE LOCALITÉS DIVERSES. — INCONVÉNIENTS DE L'EMPLOI DE LA CUVE A MERCURE DANS LES EXPÉRIENCES RELATIVES AUX GÉNÉRATIONS DITES SPONTANÉES.

J'ai déjà indiqué dans la partie historique de ce Mémoire l'influence qu'avait eue, dans le sujet qui nous occupe, un travail célèbre de Gay-Lussac relatif à l'air des conserves d'Appert, et à l'interprétation que l'illustre physicien avait déduite de ses expériences. Voici ses propres expressions :

« On peut se convaincre, en analysant l'air des bouteilles dans lesquelles les substances ont été bien conservées, qu'il ne contient plus d'oxygène, et que l'absence de ce gaz est par conséquent une condition nécessaire pour la conservation des substances animales et végétales. »

Que l'air des conserves étudiées par Gay-Lussac fût privé d'oxygène, il n'y a pas à en douter. Personne n'oserait suspecter l'exactitude d'une analyse d'air faite par Gay-

Lussac. Cependant il n'est pas douteux aujourd'hui, bien que personne, à ma connaissance, n'ait repris avec suite ces expériences de Gay-Lussac, que les conserves d'Appert peuvent renfermer de l'oxygène, surtout lorsqu'elles sont de nouvelle préparation. Il résulte des analyses d'air que j'ai rapportées pages 36, 53, 61, que l'oxygène de l'air rendu inactif par la chaleur, selon la méthode de Schwann, se combine directement avec les matières organiques, et en dégage de l'acide carbonique, mais c'est une action très-lente. Néanmoins le fait d'oxydation directe existe, il n'y a pas à le nier. Cette oxydation peut être plus sensible dans les conserves d'Appert au moment où on les prépare, à cause de l'élévation de la température. Dans tous les cas, si la préparation y laisse de l'oxygène, ce gaz disparaîtra peu à peu par l'effet de cette oxydation directe dont je viens de parler. Il y a une circonstance qui doit contribuer beaucoup à rendre très-faible ou nulle la quantité d'oxygène restant dans les conserves d'Appert : c'est le rapport des volumes d'air et de matière organique. Elles contiennent toujours peu d'air et beaucoup de matière, circonstance très-favorable pour que le phénomène d'oxydation s'achève. Mais, je le répète, rien ne serait plus facile que de préparer des conserves en y laissant de l'oxygène, et il y a lieu de croire que souvent elles en renferment. L'expérience de Schwann ne laisse aucun doute à cet égard.

C'est pourquoi l'interprétation donnée par Gay-Lussac aux résultats de ses analyses, à savoir *que l'absence de l'oxygène est une condition de la conservation,* est tout à fait erronée. Tout le monde n'a pas su faire ce départ entre la vérité des faits observés par Gay-Lussac et l'erreur de son interprétation. Le Dr Schwann doit être regardé à juste titre comme l'auteur de la véritable théorie des procédés d'Appert. Les conserves d'Appert continuent de se conserver en présence de l'air chauffé : voilà sa découverte. Le secret de leur conservation est donc dans la destruction par la

chaleur d'un principe que l'air ordinaire renferme, et non dans l'absence de l'oxygène (1).

Mais il y a une extension des expériences de Gay-Lussac, à laquelle la découverte de Schwann n'avait porté aucune atteinte, qu'elle aurait servi plutôt à confirmer, extension que les adversaires de la doctrine des générations spontanées n'ont pas contestée, et sur laquelle les partisans de cette doctrine appuient à juste titre une de leurs principales objections. C'est à savoir que la plus petite quantité d'air commun, mise en contact d'une infusion, y détermine en peu de temps la naissance des Mucédinées et des Infusoires habituellement propres à cette infusion.

Cette manière de voir a toujours eu pour appui, au moins indirect, l'habitude prise et jugée indispensable par les observateurs d'éloigner avec des précautions infinies, dans leurs expériences, l'accès de l'air ordinaire. Nous l'avons vu, tantôt ils recommandent de calciner l'air commun, tantôt ils le soumettent aux agents chimiques énergiques; souvent ils placent préalablement toutes ses parties au contact de la vapeur d'eau à 100° (expérience de Spallanzani); enfin ils opèrent d'autres fois avec de l'air artificiel, et, s'il arrive, dans une de ces conditions diverses, que l'expérience donne lieu à des productions organisées,

---

(1) Bien que le fait de l'absence du gaz oxygène n'ait pas à intervenir dans l'explication du procédé, il ne faudrait pas en conclure que l'on pourrait dans la pratique laisser sans danger beaucoup d'air dans les conserves. Car si la chaleur n'a pas détruit tous les germes d'Infusoires et de Mucédinées apportés par l'air ou les matières, ces germes encore féconds pourront se développer s'il y a de l'oxygène, tandis que si ce gaz est absent, ils ne se développeront pas plus que s'ils avaient été réellement privés de vie. Mais je pense que ce qui est toujours à craindre et surtout dans les cas où il y a peu d'oxygène, ce sont les germes des ferments végétaux ou animaux, ferments qui n'ont pas besoin d'air pour vivre, et dont les germes doivent être nécessairement tués par la chaleur. Je suis persuadé que c'est là le danger que le fabricant doit le plus redouter, et je suis porté à croire, par exemple, que les animalcules infusoires butyriques que j'ai fait connaître récemment, se développent dans certaines conserves mal préparées.

ils n'hésitent pas à affirmer que l'opérateur n'a pas su éviter complétement l'influence cachée d'une petite portion d'air ordinaire, si petite soit-elle.

Dès lors les partisans des générations spontanées s'empressent de faire remarquer avec raison que, si la plus minime portion d'air ordinaire développe des organismes dans une infusion quelconque, il faut de toute nécessité, au cas où ces organismes ne sont pas spontanés, que, dans cette portion si petite d'air commun, il y ait les germes d'une multitude de productions diverses; et qu'enfin, si les choses sont telles, l'air ordinaire, selon les expressions de M. Pouchet, doit être encombré de matière organique; elle y formerait un épais brouillard.

Ce raisonnement est assurément fort sensé. Il le serait davantage encore s'il était bien établi que les espèces inférieures qui se montrent fort distinctes, le sont réellement, et proviennent par conséquent de germes différents. Cela est vraisemblable, mais cela n'est pas prouvé.

Il y a donc là une difficulté sérieuse, en apparence très-fondée. Mais n'est-elle pas le fruit d'exagérations et de faits plus ou moins erronés? Est-il vrai, comme on l'admet, qu'il y a continuité de la cause des générations dites spontanées dans l'atmosphère terrestre? Est-il bien sûr que la plus petite quantité d'air ordinaire suffise à développer dans une infusion quelconque des productions organisées?

Les expériences suivantes répondent à toutes ces questions.

Dans une série de ballons de 250 centimètres cubes, j'introduis la même liqueur putrescible (eau albumineuse provenant de la levûre de bière; la même, sucrée; urine, etc.), de manière qu'elle occupe le tiers environ du volume total. J'effile les cols à la lampe, puis je fais bouillir la liqueur, et je ferme l'extrémité effilée pendant l'ébullition. Le vide se trouve fait dans les ballons; alors je brise

leurs pointes dans un lieu déterminé. L'air ordinaire s'y précipite avec violence, entraînant avec lui toutes les poussières qu'il tient en suspension, et tous les principes connus ou inconnus qui lui sont associés. Je referme alors immédiatement les ballons par un trait de flamme, et je les transporte dans une étuve à 25 ou 30°, c'est-à-dire dans les meilleures conditions de température pour le développement des animalcules et des Mucors.

Voici les résultats de ces expériences, qui sont en désaccord avec les principes généralement admis et parfaitement conformes, au contraire, avec l'idée d'une dissémination des germes.

Le plus souvent, en très-peu de jours, la liqueur s'altère, et l'on voit naître dans les ballons, bien qu'ils soient placés dans des conditions identiques, les êtres les plus variés, beaucoup plus variés même, surtout en ce qui regarde les Mucédinées et les Torulacées, que si les liqueurs avaient été librement exposées à l'air ordinaire. Mais, d'autre part, il arrive fréquemment, plusieurs fois dans chaque série d'essais, que la liqueur reste absolument intacte, quelle que soit la durée de son exposition à l'étuve, comme si elle avait reçu de l'air calciné.

Ce mode d'expérimentation me paraît aussi simple qu'irréprochable pour démontrer que l'air ambiant n'offre pas à beaucoup près, avec continuité, la cause des générations dites spontanées, et qu'il est toujours possible de prélever dans un lieu et à un instant donnés un volume considérable d'air ordinaire, n'ayant subi aucune espèce d'altération physique ou chimique, et néanmoins tout à fait impropre à donner naissance à des Infusoires ou à des Mucédinées, dans une liqueur qui s'altère très-vite et constamment au libre contact de l'air. Le succès partiel de ces expériences nous dit assez d'ailleurs que, par l'effet des mouvements de l'amosphère, il passera toujours à la surface d'une liqueur qui aura été placée bouillante dans un vase décou-

vert, une quantité d'air suffisante pour qu'elle en reçoive des germes propres à s'y développer dans l'espace de deux ou trois jours.

J'ai dit que les productions sont plus variées dans les ballons que si le contact avec l'air était libre. Rien de plus naturel, car, en limitant la prise d'air et en la répétant nombre de fois, on saisit en quelque sorte les germes de l'air avec toute la variété sous laquelle ils s'y trouvent. Les germes en petit nombre, d'un volume limité d'air, ne sont pas gênés dans leur développement par des germes plus nombreux ou d'une fécondité plus précoce, capables d'envahir le terrain, en ne laissant place que pour eux. C'est ainsi que le *Penicillium glaucum*, dont les spores sont vivaces et fort répandues, se montre seul au bout de très-peu de jours dans des liqueurs non renfermées, qui offrent au contraire des productions très-diverses lorsqu'on les soumet à des quantités d'air limitées.

Enfin il est très-intéressant de signaler les différences que l'on observe dans le nombre des résultats négatifs de ces expériences, suivant les conditions atmosphériques. Ici encore nous trouvons une confirmation frappante de l'opinion que je défends.

Rien de plus facile, en effet, que d'élever ou de réduire soit le nombre des ballons qui s'altèrent, soit le nombre des ballons qui restent intacts. C'est ce qui ressortira des détails dans lesquels je vais entrer.

A. — *Expériences préliminaires propres à mettre en évidence le fait de la non-continuité de la cause des générations dites spontanées.*

Le 26 mai 1860, j'ouvre et je referme aussitôt après, sur une terrasse en plein air, à quelques mètres au-dessus du deux ballons renfermant l'un de l'eau de levûre, l'autre

la même liqueur sucrée au $\frac{1}{10}$. C'était quelques instants après une pluie légère et de très-courte durée.

Le 1er juin, il n'y a aucune apparence de productions organisées.

Le 2, très-petite touffe de moisissure dans un des ballons, celui d'eau de levûre sucrée.

Le 8, le deuxième ballon offre également une petite touffe de moisissure.

Les deux liquides sont parfaitement limpides, et restent tels pendant l'accroissement des mycéliums (1).

Le 28 mai 1860, j'ouvre et je referme quatre ballons sur la même terrasse, après une violente ondée à très-grosses gouttes de pluie.

Le 4 juin, aucune apparence de production.

Le 5, petite touffe de moisissure dans l'un des ballons. Liquide très-limpide.

Le 6, autre touffe de moisissure dans un deuxième ballon. Liquide très-limpide.

Les deux autres ballons sont restés intacts, très-limpides. Même état en 1861.

Le 20 juillet 1860, j'ouvre et je referme six ballons renfermant de l'eau de levûre, dans une des pièces de mon

---

(1) Je signalerai ici un fait instructif qui me paraît bien en harmonie avec les résultats généraux de ce travail. En se reportant aux détails des expériences des chapitre IV et suivants, on verra qu'il n'est jamais arrivé qu'en semant des bourres de coton ou d'amiante, chargées des poussières d'un grand volume d'air, dans des infusions diverses, les productions organisées ne s'y soient montrées dès le lendemain ou le surlendemain. Dans les expériences du présent chapitre, au contraire, on reconnaît que la vie met quelquefois un temps considérable à se manifester, huit, douze, quinze jours. Cela se conçoit très-bien. Dans le premier cas, il y a tant de germes semés, qu'il en existe toujours dont la fécondité est presque aussi précoce que celle des germes les plus sains de ce genre de productions. Dans le second cas, où l'on sème en définitive les germes d'un volume très-limité d'air, il doit arriver souvent que ceux qui pénètrent dans le ballon sont en mauvais état, et d'un développement rendu pénible par toutes les causes d'altération auxquelles ils ont dû être exposés dans l'atmosphère.

laboratoire. Aujourd'hui encore (avril 1861), le liquide de quatre de ces ballons est parfaitement limpide, sans la moindre apparence de productions organisées. Les deux autres ont offert promptement des productions, le 22 juillet et le 1er août. Dans l'un, Infusoires et Torulacées; dans l'autre, mycélium en boule soyeuse.

Le 30 juin, j'ai ouvert et refermé un grand nombre de ballons contenant de l'eau de levûre non sucrée, dans le but d'étudier au microscope les productions qui prendraient naissance, afin d'avoir une idée de la variété sous laquelle elles se présentent. J'ai reproduit *fig.* 27, *Pl. II.* A, B, C, D, E, F, G, H, K, L, M, un certain nombre de mes dessins.

A. Bactériums de $0^{mm},0006$ de diamètre, et $0^{mm},005$ pour la plus grande longueur (1).

(1) Ces Bactériums, mêlés peut-être à de très-petits Vibrions, ont apparu dans le ballon le 2 juillet, sans aucune autre production quelconque. Le 4 juillet, j'ai analysé l'air du ballon, au moment où l'étude du liquide trouble venait de me montrer qu'il était rempli de ces petits Infusoires très-fragiles. Or l'air renfermait :

Oxygène	4,3
Acide carbonique	14,3
Hydrogène	0,0
Azote par différence	81,4
	100,0

Cette analyse nous indique combien est grande la proportion d'oxygène absorbée par ces très-petits Infusoires, et transformée en acide carbonique. Ils ont commencé à se montrer le 2 juillet, s'annonçant comme à l'ordinaire par un léger trouble du liquide. Le 3 et le 4 juillet, ils ont continué à se multiplier, et après quarante-huit heures environ, ils avaient déjà utilisé un volume considérable d'oxygène.

Le ballon renfermait 80 centimètres cubes de liquide et 160 centimètres cubes d'air.

Il eût été impossible de recueillir les Bactériums sur un filtre et d'en prendre le poids, parce qu'ils passent à travers les pores du filtre; mais ce poids à l'état sec devait être fort minime, tout au plus de quelques milligrammes. Par conséquent, le poids d'oxygène, transformé en acide carbonique par la vie de ces petits êtres, était ici supérieur au poids total de leur substance. Il serait possible que cela ne fût pas un effet de respiration pure. Consulter à cet égard la note de la page 67.

B. Torulacée en très-petits globules, d'une sphéricité parfaite, de $0^{mm},0015$ de diamètre, et réunis en petits chapelets.

C. Mucor et Vibrions.

D. Torulacée, dont les cellules ont un diamètre de $0^{mm},004$ à $0^{mm},007$. Elle est assez fréquente, comme j'ai déjà eu l'occasion de le dire.

E. *Mycoderma* pareille à celle de la bière, du vin, etc., en articles de toutes les dimensions, et plus ou moins rameux.

F. Infusoires d'une petitesse infinie. La plus petite des Monades se mouvant avec une agilité extraordinaire. Ce sont des points à peine perceptibles.

G. Torulacée en beaux globules bourgeonnés, un peu granuleux dans leur intérieur, dont le diamètre varie de $0^{mm},006$ à $0^{mm},009$. Elle ressemble parfaitement à la levûre de bière; elle ressemble beaucoup également à la Torulacée D, mais elle est un peu plus grosse et un peu plus granuleuse (1).

H. Torulacée en granulations visqueuses, qui s'attachent

(1) De toutes les productions organisées inférieures, la levûre de bière est celle qui a été, le plus souvent, l'objet des contestations des partisans et des adversaires de la doctrine des générations spontanées. Son apparition, si rapide et si facile dans certains liquides fermentescibles, a toujours été invoquée par les hétérogénistes comme un de leurs arguments favoris. Il est certain que l'origine de cette plante offre un sujet d'étude fort intéressant et enveloppé d'obscurités.

Quelques botanistes allemands, M. Bail entre autres, ont cherché à tourner la difficulté en essayant de prouver, comme l'avait déjà tenté en France M. Turpin, que la levûre de bière n'était qu'une *forme de spores* des Mucédinées vulgaires, telles que le *Penicillium glaucum*, l'*Ascophora elegans*....

Cette thèse a été reproduite récemment par M. Hoffmann, et par MM. Pouchet et Joly qui l'ont mise en harmonie avec leurs idées favorites. (BAIL, *Flora*, 1857; HOFFMANN, *Botanische Zeitung*, fev. 1860 (POUCHET, JOLY et MUSSET, *Comptes rendus de l'Académie*, 1861.)

J'espère publier très-prochainement l'ensemble de mes observations sur ce sujet.

Si la levûre était d'origine spontanée, *il y aurait forcément dans la liqueur où elle prend naissance toutes les dimensions de globules depuis le point aper-*

fortement aux parois du ballon, qu'on a peine à en détacher, et où ils forment une couche continue.

Le diamètre des granulations est exactement celui de la Torulacée B; mais celle-ci est sous forme de chapelets, et n'adhère pas aux vases. Je crois que ce sont des espèces distinctes, malgré leur ressemblance.

K. Algue formée de cellules quaternaires, déposée sous forme de précipité sur les parois du ballon; on dirait au microscope des assises de pierre. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique étendu d'eau, les amas de cellules se disjoignent par petits groupes de quatre cellules.

L. Mucorée en pellicule rougeâtre s'étendant à la surface du liquide, se déchirant très-facilement, et tombant en lambeaux au fond du liquide où elle a l'aspect d'un chiffon. Écrasée sous la petite lame de verre, au microscope elle offre des amas des plus fines granulations, qui fourmillent dans les canaux qui séparent ces amas.

M. Mucor en granulations très-ténues, mêlées à des Vibrions de longueur variable, à mouvements flexueux.

Que l'on ajoute à ces figures, où j'ai de préférence représenté les Mucors, les Torulacées et les Infusoires les plus fréquents, des dessins d'une foule de mycéliums en tubes cloisonnés qui viennent s'étaler ensuite à la surface du liquide en membranes gélatineuses humides, épaisses, ou en membranes composées de lacis de tubes et couvertes de sporanges de couleur verte, rouge orangé, jaune-verdâtre, brun-noirâtre, etc...., offrant les espèces les plus variées,

---

cevable, ce qui n'arrive jamais. En outre rien n'est plus facile, en maintenant l'œil assez longtemps au microscope, que d'assister au bourgeonnement des cellules et à la séparation des globules adultes.

Lorsqu'on représente la levûre de bière, c'est une grave erreur de figurer des globules de toutes les tailles depuis les plus fines granulations, comme l'a fait M. Pouchet dans la *fig.* 14, *Pl. II*, de son *Traité de l'Hétérogénie*. [illegible] Turpin avait déjà commis cette faute, qui était nécessaire à sa *Théorie [illegible]bulins.*

et l'on aura une idée de ce que peut donner d'espèces distinctes l'eau de levûre placée sous l'influence de quantités limitées d'air ordinaire, dans une série de ballons préparés comme je l'ai indiqué.

Ce sont ces mêmes espèces que la même liqueur fournirait au libre contact de l'air; mais, pour les retrouver toutes, il faudrait multiplier davantage les essais, parce que des prises d'air limitées ont bien plus de chances, comme je l'ai déjà dit, de saisir les germes de l'air avec toute la variété qui leur est habituelle.

Aussi je suis toujours fort surpris quand M. Pouchet, dans ses habiles plaidoyers en faveur de la doctrine de l'hétérogénie, revient sur cette vague objection *des facultés génésiques des infusions étouffées par les conditions matérielles des expériences* in vitro. Ces facultés génésiques, pour me servir des expressions de M. Pouchet, je les vois plutôt exaltées que détruites. Si cette objection avait quelque chose de fondé, c'est aux expériences de Schwann, dont les résultats ont essentiellement un caractère négatif, et nullement aux miennes, qu'il faudrait l'adresser; car l'un des progrès de mes recherches est d'avoir institué des expériences qui ont, à la volonté de l'opérateur (comme on l'a vu au chapitre IV) des résultats positifs ou négatifs (1).

---

(1) Quant à opérer en plein air *pour interpréter ensuite les résultats*, comme M. Pouchet m'a si souvent recommandé de le faire, je m'en garderai soigneusement. Il est si rare de deviner juste quand on étudie la nature! Et puis, est-ce que les idées préconçues ne sont pas toujours là pour placer un bandeau sur nos yeux?

Voici, par exemple, l'une des expériences en plein air de M. Pouchet. « On fit macérer, dit-il, des tiges d'asperges dans de l'eau. Celle-ci ayant été filtrée, on en fit deux parts : l'une fut conservée sans autre préparation; l'autre fut portée à l'ébullition pendant deux minutes. Le lendemain, la macération simple était remplie d'une immense quantité de Bactériums et de Vibrions. Au contraire, la macération bouillie n'en offrait pas un seul. » (*Moniteur scientifique*, 1861, p. 163.)

Puis M. Pouchet ajoute : « Les Vibrions n'apparaissent que plus tard dans une décoction, parce que la chaleur en retarde la fermentation... Qui ne

Mais sous ce rapport de la variété des productions je reconnais qu'il y a une différence très-grande entre celles de nature végétale et les autres. Les premières sont très-multiples, tandis que pour les Infusoires cela se borne aux Monades, aux Bactériums et aux Vibrions. Sans vouloir préjuger ici la question de l'origine des gros Infusoires, sur laquelle j'espère publier un travail spécial, on n'ignore pas que jamais une infusion ne donne de gros Infusoires de prime saut, que jamais les Paramécies, les Kolpodes, les Vorticelles,..., ne précèdent les Bactériums et les Vibrions. Dès lors, que l'on se reporte aux analyses d'air que je donne dans ce Mémoire, alors que les plus petits des Infusoires ont apparu dans les ballons, et on verra avec quelle rapidité ils altèrent l'air et le chargent d'acide carbonique.

Tant qu'il y a de l'humidité, la vie est sans fin, dans une infusion exposée au contact de l'air libre, parce que l'oxygène, l'un des aliments essentiels des Mucédinées et des Infusoires, ne leur fait jamais défaut. Mais dans une atmosphère limitée, la vie s'arrête forcément au bout de quelques jours. Les gros Infusoires ne se montreront donc pas, puisqu'il est reconnu que ce n'est point par eux que la

---

sait cela? Est-il possible de présenter rien de plus simple et de plus saisissant que cette expérience? » (*Moniteur scientifique*, même expérience, 1860, p. 1082.)

Mais, en vérité, qu'y a-t-il de plus facile à concevoir qu'une différence dans les époques d'apparition des Vibrions de deux macérations pareilles, dont l'une a été bouillie, tandis que l'autre ne l'a pas été? Est-ce que la nature des liquides est la même? Est-ce que celle qui a été chauffée n'est pas profondément modifiée? Est-ce que dans celle-ci les germes des Vibrions ne sont pas tués? S'ils ne le sont pas, comme j'ai montré que cela arrivait pour le lait et pour d'autres liqueurs, est-ce qu'il ne peut pas y avoir des modifications dans leur faculté de développement, comme cela est si manifeste, par exemple au chap. VIII, pour les spores du *Penicillium glaucum* chauffés à 120°, dont la germination est retardée de plusieurs jours? Qui sait si le fait de la modification du liquide ne suffit pas seul à rendre compte d'un retard dans l'apparition des mêmes organismes, et je dirai plus, d'une différence dans la nature des organismes, puisque l'on sait que ceux-ci changent avec la nature des infusions?

vie commence dans les infusions (1). Leur apparition serait une difficulté nouvelle à résoudre.

Mais cela n'infirme en rien les conclusions auxquelles je suis conduit sur l'origine des Mucorées, des Mucédinées, des Torulacées et des plus petits des Infusoires, dans les infusions qui ont été portées préalablement à l'ébullition. Sur ce point, le seul dont je traite aujourd'hui, je juge que les résultats de mon travail sont inattaquables.

B. — *Expériences sur un air non agité.*

Grâce à l'obligeance de M. Le Verrier, j'ai pu faire quelques expériences sur l'air des caves de l'Observatoire. Dans cette partie des caves, situées dans la zone de température invariable, l'air parfaitement calme doit évidemment laisser tomber ses poussières à la surface du sol, dans l'intervalle des agitations qu'un observateur peut y provoquer par ses mouvements ou par les objets qu'il y transporte. Et en multipliant par conséquent les précautions, lorsque l'on y descend pour y faire des prises d'air, les ballons qui ultérieurement se móntreront sans productions organisées, devront être considérablement plus nombreux que dans le cas où ils auront été, par exemple, remplis d'air dans la cour de l'établissement. C'est en effet ce qui arrive, et le sens des résultats, par l'accord qu'il présente avec la nature ou la multiplicité plus ou moins grande des précautions dont on s'entoure, afin d'éviter l'introduction accidentelle des poussières étrangères, oblige d'admettre que si les ballons étaient ouverts et fermés dans les caves sans que l'opérateur

(1) A tel point que M. Pouchet fait naître spontanément les gros Infusoires et les Mucédinées dans une pellicule dite *proligère*, formée par des amas de Bactériums ou de Vibrions. (Voir, page 352 de son *Traité de la génération spontanée*, le chapitre intitulé : *Formation de la pellicule proligère.*) J'ai cependant rencontré, à deux ou trois reprises, des Infusoires qui m'ont paru être le *Monas lens*, dans des liqueurs sucrées où il ne s'était formé ni Bactériums, ni Vibrions.

fût tenu de s'y transporter, l'air de ces caves se montrerai constamment aussi inactif que de l'air porté au rouge. Ce n'est pas cependant qu'il ait par lui-même, et vu les conditions où il est placé, une inactivité propre. Tout au contraire, se trouvant saturé d'humidité et la plupart des organismes inférieurs n'ayant nul besoin de lumière pour vivre, cet air m'a toujours paru plus propre que celui de la surface du sol au développement de ces organismes.

Je ne rapporterai qu'une des séries d'expériences. Le 14 août 1860, j'ai ouvert et refermé dans les caves de l'Observatoire dix ballons contenant de l'eau de levûre de bière, et onze autres ballons de la même préparation dans la cour de l'établissement, à 50 centimètres du sol, par un vent léger. Tous ont été rapportés le même jour dans l'étuve de mon laboratoire, dont la température est de 25° à 30°. J'ai conservé jusqu'à ce jour tous ces ballons. Un seul de ceux ouverts dans les caves renferme une production végétale. Les onze ballons ouverts dans la cour ont tous fourni des Infusoires ou des végétaux du genre de ceux que j'ai déjà décrits.

C. — *Expériences sur l'air à diverses hauteurs.*

Les expériences relatées dans les paragraphes précédents établissent suffisamment qu'il n'y a pas dans l'atmosphère continuité de la cause des générations dites spontanées, c'est-à-dire qu'il est toujours possible de prélever en un lieu déterminé un volume notable, mais limité, d'air ordinaire, *n'ayant subi aucune espèce de modification physique ou chimique*, et tout à fait impropre néanmoins à provoquer une altération quelconque dans une liqueur éminemment putrescible. De là ce principe que la condition première de l'apparition des êtres vivants dans les infusions ou dans les liquides fermentescibles n'existe pas dans l'air considéré comme fluide, mais qu'elle s'y trouve çà et là, par places,

offrant des solutions de continuité nombreuses et variées, comme on doit le prévoir dans l'hypothèse d'une dissémination des germes.

Il m'a paru très-intéressant de suivre les idées que suggèrent les résultats qui précèdent, en soumettant l'air pris à des hauteurs diverses au mode d'expérimentation que j'ai fait connaître. J'aurais pu m'élever en aérostat; mais pour des études d'essai, préliminaires en quelque sorte, j'ai pensé qu'il serait plus commode et peut-être plus utile d'opérer comparativement dans la plaine et sur les montagnes.

J'ai eu l'honneur de déposer sur le bureau de l'Académie, dans sa séance du 5 novembre 1860, soixante-treize ballons, chacun de $\frac{1}{4}$ de litre de capacité, préparés comme je l'ai dit au commencement de ce chapitre, c'est-à-dire qu'ils étaient primitivement vides d'air et remplis au tiers d'eau de levûre de bière, filtrée à limpidité parfaite.

Vingt de ces ballons ont reçu de l'air dans la campagne, assez loin de toute habitation, au pied des hauteurs qui forment le premier plateau du Jura; vingt autres l'ont été sur l'une des montagnes du Jura, à 850 mètres au-dessus du niveau de la mer; enfin une autre série de vingt de ces mêmes ballons a été transportée au Montanvert, près de la mer de glace, à 2000 mètres d'élévation.

Voici les résultats qu'ils ont offerts :

Des vingt ballons ouverts dans la campagne, huit renferment des productions organisées; des vingt ballons ouverts sur le Jura, cinq seulement en contiennent; et enfin des vingt ballons remplis au Montanvert, par un vent assez fort, soufflant des gorges les plus profondes du glacier des Bois, un seul est altéré. Il faudrait sans doute multiplier beaucoup ces expériences. Mais telles qu'elles sont, elles tendent à prouver déjà qu'à mesure que l'on s'élève, le nombre des germes en suspension dans l'air diminue notablement. Elles montrent surtout la pureté, au point de vue qui nous occupe, de l'air des hautes cimes couvertes de glace,

puisqu'un seul des vases remplis au Montanvert a donné naissance à une Mucédinée.

La prise d'air exige quelques précautions que j'avais reconnues indispensables depuis longtemps pour éloigner, autant qu'il est possible, l'intervention des poussières que l'opérateur porte avec lui, et de celles qui sont répandues à la surface des ballons ou des outils dont il faut se servir. Je chauffe d'abord assez fortement le col du ballon et sa pointe effilée dans la flamme d'une lampe à alcool, puis je fais un trait sur le verre à l'aide d'une lame d'acier; alors, élevant le ballon au-dessus de ma tête, dans une direction opposée au vent, je brise la pointe avec une pince de fer, dont les longues branches viennent de passer dans la flamme, afin de brûler les poussières qui pourraient être à leur surface, et qui ne manqueraient pas d'être chassées en partie dans le ballon par la rentrée brusque de l'air.

J'avais été fort préoccupé, durant mon voyage, de la crainte que l'agitation du liquide dans les vases pendant le transport, n'ait quelque influence fâcheuse sur les premiers développements des Infusoires ou des Mucors. Les résultats suivants éloignent ces scrupules. Ils vont nous permettre, en outre, de reconnaître toute la différence qui existe entre l'air de la plaine ou des hauteurs et celui des lieux habités.

Mes premières expériences sur le glacier des Bois furent interrompues par une circonstance que je n'avais nullement prévue. J'avais emporté, pour refermer la pointe des ballons après la prise de l'air, une lampe éolipyle alimentée par de l'alcool; or, la blancheur de la glace frappée par le soleil était si grande, qu'il me fut impossible de distinguer le jet de vapeur d'alcool enflammé, et comme ce jet de flamme était d'ailleurs un peu agité par le vent, il ne restait jamais sur le verre brisé assez de temps pour fondre la pointe et refermer hermétiquement le ballon. Tous les moyens que j'aurais pu avoir alors à ma disposition pour rendre la flamme visible, et par suite dirigeable, auraient

inévitablement donné lieu à des causes d'erreur, en répandant dans l'air des poussières étrangères.

Je fus donc obligé de rapporter à la petite auberge du Montanvert, non refermés, les ballons que j'avais ouverts sur le glacier, et d'y passer la nuit, afin d'opérer dans de meilleures conditions le lendemain matin avec d'autres ballons. Ce sont les résultats de cette deuxième série d'expériences que j'ai indiqués tout à l'heure.

Quant aux treize ballons ouverts la veille sur le glacier, je ne les refermai que le lendemain matin, après qu'ils eurent été exposés toute la nuit aux poussières de la chambre dans laquelle j'avais couché. Or, de ces treize ballons, il y en a dix qui renferment des Infusoires ou des moisissures.

Puisque le nombre des ballons altérés dans ces premiers essais est plus grand que dans ceux qui ont suivi, l'agitation du liquide pendant le voyage n'a pas l'influence que je redoutais sur le développement des germes. En outre, la proportion des ballons qui, dans ces premières expériences, offrent des productions organisées, nous donne la preuve indubitable que les lieux habités renferment un nombre relativement considérable de germes féconds, à cause des poussières qui sont à la surface de tous les objets. Dans cette petite auberge du Montanvert, par exemple, il y a certainement des poussières et par suite des germes venant de tous les pays du monde, apportés par les effets des voyageurs.

D. — *Expériences sur le mercure.*

J'ai déjà rappelé au chapitre VII et dans la partie historique de ce Mémoire, comment l'expérience du Dr Schwann avait écarté l'hypothèse de Gay-Lussac sur le rôle de l'air dans l'explication des procédés de conserves d'Appert. Mais d'où vient que dans l'expérience sur le moût de raisin du célèbre chimiste, expérience si souvent citée, la levûre de

bière prenne naissance à la suite de l'introduction d'une très-petite portion d'air, et que, si l'on répète cette même expérience sur des infusions diverses, on voie celles-ci s'altérer sous l'influence de quantités d'air minimes, bien plus par l'introduction d'air calciné ou d'air artificiel; car les expériences de M. Pouchet, effectuées sur la cuve à mercure, sont exactes, tandis que celles de Schwann y sont presque constamment erronées? C'est tout simplement que le mercure de nos cuves, qui ne subit que de loin en loin des lavages aux acides énergiques, est habituellement rempli de germes apportés par les poussières qui sont en suspension dans l'air, lesquelles y tombent toutes les fois que la cuve est exposée à l'air, et qui pénètrent dans l'intérieur du mercure par les manipulations qu'on y pratique, sans que leur légèreté spécifique puisse les ramener toutes à la surface à cause de leur volume microscopique (1).

Voici une expérience bien simple et bien démonstrative qui réussit presque constamment.

Que l'on prenne un de ces ballons préparés comme je l'ai dit au commencement du chapitre VII, vides d'air et remplis en partie d'un liquide putrescible, soumis à l'ébullition préalablement, qu'on plonge sa pointe fermée au fond d'une cuve à mercure quelconque, et que par un choc on brise sa pointe au fond de la cuve, il naîtra dans le liquide de ce ballon des productions organisées, peut-être neuf fois sur dix, après qu'on y aura fait arriver soit de l'air calciné, soit de l'air artificiel.

Il n'y a évidemment que le mercure qui ait pu fournir les germes, à moins qu'il n'y ait génération spontanée, mais cette hypothèse est écartée par ce fait que, si l'expérience

(1) Il est clair que dans l'expérience particulière de Gay-Lussac, où les éprouvettes dont il se servait n'étaient pas préalablement chauffées, les germes ont pu être apportés par les poussières de la surface du verre des éprouvettes, ou par les grains de raisin qui, comme tous les corps, sont couverts de poussière et par suite de germes.

est répétée sans emploi de la cuve à mercure, comme au chapitre III, en suivant la méthode de la *fig.* 10, *Pl. I*, il n'y a pas de productions.

Les expériences suivantes sont encore plus directes et plus probantes.

Je prends du mercure, puisé sans précautions particulières, dans la cuve d'un laboratoire quelconque, et, à l'aide de la méthode que j'ai décrite antérieurement, chapitre IV, au sein d'une atmosphère d'air calciné, je dépose un seul globule de ce mercure, de la grosseur d'un pois, dans une liqueur altérable. Deux jours après, dans toutes les expériences que j'ai faites (1) il y a eu des productions variées; et en répétant au même moment, par la même méthode, sans rien changer à la manipulation, les mêmes essais sur du mercure de même provenance, mais qui avait été chauffé, il n'y a pas eu la moindre production.

Il ne faut pas exagérer les conséquences que l'on peut déduire de ces expériences. Voyons bien, en effet, ce qui se passe. On puise dans un verre à pied du mercure d'une cuve; on prélève toujours ainsi, à moins de précautions que je ne suppose pas avoir été prises, une partie du mercure qui est à la surface de la cuve où il y a des poussières; ensuite on verse une goutte de ce mercure dans un petit tube. L'expérience montre que cette goutte en tombant emporte à sa surface une portion notable des poussières de la surface même du mercure du verre. La goutte prélevée renferme donc toujours une partie des poussières de la surface de la cuve. Je serai mieux compris encore en remarquant que si l'on faisait écouler d'un verre à pied une goutte du mercure que l'on aurait couvert à sa surface d'une couche d'une poussière quelconque, toute la goutte en tombant serait enveloppée par une couche de cette poussière, par un effet de

(1) Au nombre de quatre, deux avec le mercure de mon laboratoire, une avec le mercure du laboratoire de chimie de l'École Normale, une autre avec le mercure du laboratoire de physique du même établissement.

capilla Mais rien ne serait plus simple que de refaire l'expérience sur un globule de mercure puisé avec des précautions spéciales au sein de la masse du liquide. Je ne doute pas que l'expérience ne réussisse encore le plus ordinairement, même dans ces conditions particulières.

CHAPITRE VIII.

DE L'ACTION COMPARÉE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA FÉCONDITÉ DES SPORES DES MUCÉDINÉES ET DES GERMES QUI EXISTENT EN SUSPENSION DANS L'ATMOSPHÈRE.

Les expériences que je vais faire connaître ajoutent aux conclusions définitives de ce Mémoire une confirmation nouvelle.

Ce que l'on sait de la résistance à la mort des Anguilles du blé niellé, des Rotifères et aussi des graines des plantes supérieures après des dessiccations préalables, nous dit assez que les spores des Mucédinées doivent pouvoir conserver leur fécondité à des températures assez élevées lorsqu'elles sont sèches (1).

Supposons pour un instant que l'on détermine les limites de température que les spores des Mucédinées vulgaires peuvent supporter sans se détruire, et les limites au delà desquelles toute vitalité cesse dans ces petites graines. Si les corpuscules organisés qui existent constamment en suspension dans l'air et parmi lesquels il en est toujours en grand nombre qui ont une parfaite ressemblance avec des spores de Mucédinées, si, dis-je, ces corpuscules sont bien réellement des spores, l'expérience devra nous conduire à ce résultat curieux, que les poussières de l'air semées dans des

---

(1) M. Payen a reconnu depuis longtemps que les sporules de l'*Oïdium aurantiacum* conservent leur faculté de développement après avoir été portées à 120°. Je pense qu'il s'agit d'une épreuve dans l'air ou dans le vide sec. Dans le cas contraire, je serais porté à croire que la température n'a pu être déterminée exactement, et qu'elle est trop élevée.

conserves d'Appert, suivant la méthode représentée *fig.* 12, *Pl. I*, seront encore fécondes après qu'elles auront subi la plus haute température que peuvent supporter les spores des Mucédinées vulgaires, et qu'elles seront sans effet sur ces mêmes conserves, si elles ont été préalablement soumises à la température qui tue ces spores.

Voyons d'abord ce que l'on sait sur ce sujet.

Duhamel rapporte dans un de ses ouvrages qu'il a pu faire germer du froment qui avait supporté une température de 110° centigrades. Cette observation du savant agronome devint l'origine de quelques recherches de Spallanzani sur le degré de chaleur auquel on peut soumettre les graines, sans leur faire perdre la faculté de germer. Parmi les plantes supérieures, cinq espèces de graines furent étudiées par lui : c'est le pois chiche, la lentille, l'épeautre, la graine de lin et celle du trèfle. Spallanzani s'occupa, en outre, de l'influence de la température sur les spores des Mucédinées. Pour ce qui est des graines des plantes supérieures, les résultats de Spallanzani, encore bien que très-curieux, n'ont rien qui doive nous surprendre dans l'état présent de nos connaissances. La graine de trèfle, moins impressionnable que toutes les autres, a pu supporter une température voisine de 100° centigrades. Mais pour les graines des moisissures, Spallanzani fut conduit à des conséquences singulières. Il admet, en effet, que non-seulement les spores des Mucédinées peuvent supporter la température de 100° quand elles sont plongées dans l'eau, mais qu'elles peuvent même résister à la chaleur d'un brasier ardent lorsqu'elles sont sèches D'ailleurs, dans ce dernier cas, il n'assigne pas la température d'une manière précise (1).

(1) Le passage suivant des œuvres de Spallanzani est extrait d'un chapitre du tome II de ses *Opuscules*, dans lequel il a principalement pour but de prouver que Michelli avait eu raison de regarder la poussière qui tombe des

On aurait peine à comprendre que ces résultats de Spallanzani sur les graines des Mucédinées n'aient pas été soumis à de nouvelles épreuves si les expériences n'offraient ici des difficultés particulières, consistant surtout à trouver une méthode d'expérimentation rigoureuse. Rien de plus simple pour les plantes supérieures d'essayer si leurs graines sont encore capables de germer lorsqu'elles ont été chauffées à une température déterminée : il ne pousse du blé que là où l'on en a semé; mais pour les Mucédinées, elles se développent partout où elles rencontrent des conditions favorables. Il est donc indispensable de recourir, en ce qui concerne les Mucédinées vulgaires, à une disposition qui permette d'affirmer sûrement que la petite plante a été reproduite par les spores que l'on a semées, et non additionnellement par les spores qui sont en suspension dans l'air, ou déposées à la surface des objets mis en expérience.

Voici la méthode que j'ai suivie et qui me semble irréprochable : Je passe un peu d'amiante dans les petites têtes de la moisissure que je veux étudier (1); puis je place cette

---

moisissures lorsqu'elles sont mûres, comme étant bien la semence de ces plantes.

« Les petits grains qui sortent des têtes des moisissures mûres, et qui sont les vraies semences de ces végétaux, ont la singularité de résister à un degré de chaleur qu'aucune autre graine ne peut supporter sans perdre la faculté de germer. Après avoir fait bouillir ces petits grains dans l'eau, j'ai versé l'eau qui en avait pris une couleur noire, sur les corps capables de moisir, et suivant les résultats habituels de ces sortes d'expériences, la moisissure a poussé plus épaisse que sur ces mêmes corps qui n'en avaient pas été mouillés. J'ai fait la même chose avec des poussières exposées à un feu beaucoup plus fort, tel que celui d'un brasier ardent, et j'ai trouvé que cette chaleur n'ôte pas à ces graines la faculté de se reproduire. »

Plus loin, Spallanzani s'exprime ainsi :

« L'hypothèse qui établit que cette poussière est invisiblement répandue partout, et qu'elle donne naissance à la multitude des moisissures naturelles, est une des hypothèses les plus raisonnables de la physique. »

(1) Lorsque, dans un ballon préparé comme je l'ai dit au chapitre VII, p. [illegible], il ne se développe qu'une seule moisissure, ce qui est fréquent, il est évident que les spores en sont parfaitement *pures*. C'est dans les sporanges

amiante couverte de spores dans un très-petit tube de verre que j'introduis dans un tube en U de plus gros diamètre, où le petit tube peut se mouvoir librement, *fig.* 28, *Pl. I.* L'une des extrémités du tube en U se relie par un caoutchouc à un tube de métal à robinets, en forme de T. Un des robinets communique à la machine pneumatique, un autre à un tube de platine chauffé au rouge. L'autre extrémité porte un caoutchouc qui reçoit également le ballon où l'on doit semer les spores, ballon fermé à la lampe, rempli d'air calciné et d'un liquide préalablement porté à l'ébullition, devant servir d'aliment à la jeune plante. Enfin, le tube en U plonge dans un bain d'huile, d'eau ordinaire ou d'eau saturée de divers sels, selon que l'on veut porter les spores à telle ou telle température. Entre le tube en U et le tube de platine, il y a un tube desséchant à ponce sulfurique. Lorsque tout l'appareil qui précède le tube de platine a été rempli d'air calciné et que les spores ont été maintenues à la température voulue un temps suffisant que l'on peut faire varier, on brise la pointe du ballon par un coup de marteau, sans dénouer les cordonnets du caoutchouc qui réunit le ballon au tube en U; puis, inclinant convenablement ce dernier tube éloigné de son bain, on fait glisser dans le ballon l'amiante et ses spores. Enfin, on referme le ballon à la lampe par un trait de flamme sur l'un des étranlements ménagés sur son col. On le porte alors à l'étuve à une température de 20° à 30°, qui est très-favorable au développement rapide des Mucédinées.

L'expérience sur les poussières de l'air se fait de la même

---

de pareilles moisissures que je passais le petit pinceau d'amiante, après avoir détaché la partie supérieure du ballon. Il n'y avait chance d'introduire des germes étrangers que pendant le temps très-court où je prélevais les spores de la moisissure pour les transporter dans le tube en U. On chauffait d'ailleurs fortement l'amiante avant de la couvrir de spores, et aussi le tube en U. Dès qu'il était refroidi, on y introduisait le petit tube et ses spores.

manière [illegible]ec de l'amiante qui a été exposée à un courant d'air o[illegible]aire, suivant les indications de la méthode du chapitre II.

Je vais entrer maintenant dans le détail des résultats de quelques expériences particulières.

Le 1er juin 1860, je fais passer dans un ballon renfermant, depuis le 19 mars, de l'eau de levûre et de l'air calciné, sans avoir éprouvé la moindre altération, une portion de bourre de coton chargée des poussières de l'air ordinaire après qu'elle eut été maintenue une heure à 100° (bain d'eau bouillante).

Dans la nuit du 4 a[illegible]ne espèce de dépôt pulvérulent commence à [illegible]r les parois du ballon, et envahit rapidement [illegible]ants la surface du liquide. C'est une Mucorée [illegible] pellicule un peu chagrinée, en petits a[illegible]t circulaires comme s'ils étaient soulevés par des bul[illegible] gaz, ce qui n'est qu'une illusion. Dès le 9 ou le 10 juin, tout développement cesse et la pellicule tombe en lambeaux au fond du vase. A la fin de juin, j'ai ouvert le ballon, pour étudier cette Mucorée au microscope. Elle est formée de granulations comme le sont en général toutes les Mucorées, mais ici les granulations sont relativement volumineuses. Leur diamètre est de $0^{mm},002$. Ces granulations étaient isolées ou en paquets, brillantes à leur centre, à contours nettement limités. La *fig*. 29, *Pl. II*, les représente associées à quelques Vibrions très-ténus, à peine visibles, et qui n'avaient plus de mouvements lorsque le ballon a été ouvert. Ils étaient en fort petit nombre.

Cette expérience montre que les germes desséchés de ces deux productions résistent à la température de 100° pendant une heure.

Le 2 juin 1860, je fais passer dans du lait conservé depuis le 10 avril, en présence de l'air calciné, sans altération aucune, une petite bourre d'amiante chargée des pous-

sières de l'air après l'avoir exposée un quart d'heure à 100°
(bain d'eau bouillante).

Le 4 juin, le lait n'est pas caillé, mais on voit à sa surface une couche de sérum presque translucide, qui indique une altération.

Le 5 et le 6 juin, il est visible que le lait s'altère. Il y a au fond du ballon un dépôt jaunâtre, caséeux; aucune apparence de dégagement de gaz. Je n'avais pas encore rencontré des caractères d'altération du lait de l'ordre de ceux-ci exactement.

Le 7 juin, j'ouvre le ballon et j'étudie le liquide au microscope, il se trouve rempli d'une multitude d'Infusoires de deux natures bien distinctes. Les uns sont des Vibrions filiformes très-agiles, qui courent rapidement en faisant trembler vivement la seconde moitié de leur corps. Ils ont de $0^{mm},006$ à $0^{mm},009$ de longueur et $0^{mm},0007$ de largeur. Les autres sont courts, beaucoup plus larges, un peu étranglés, souvent réunis par chaînes de deux et trois articles. La longueur des articles est de $0^{mm},003$ à $0^{mm},004$ et le diamètre de $0^{mm},002$ à $0^{mm},003$. La *fig*. 30, *Pl. II*, représente ces deux sortes d'Infusoires outre les globules de beurre.

Il ne s'est pas dégagé de gaz lorsque j'ai ouvert le ballon sur la cuve à mercure.

Le 6 juillet, je fais passer dans un ballon d'eau de levûre sucrée, mêlée de craie, conservée sans altération depuis le 11 avril en présence de l'air calciné, une bourre d'amiante avec poussières, chauffée pendant une demi-heure à 100° (bain d'eau bouillante).

Le 8 juillet, trouble sensible, avec pellicule mince sur toutes les parois. Le 10 juillet, trouble laiteux, avec lambeaux chiffonnés dans la masse du liquide et au fond. Apparence de dégagement de gaz.

Le 10 juillet, j'ouvre ce ballon, sortie brusque et violente de gaz. Il est évident qu'il y a eu fermentation. Au

microscope, il y a deux espèces de Vibrions, différant surtout par le diamètre de leurs articles. Les uns ont $0^{mm},0006$ à $0^{mm},0008$ de diamètre ; les autres ont $0^{mm},0015$ à $0^{mm},002$ de diamètre et jusqu'à $0^{mm},01$ et plus de longueur (1).

Le 9 novembre 1860, je fais passer une bourre d'amiante, chargée des poussières de l'air, dans un ballon renfermant de l'eau de levûre, et une autre bourre pareille dans un deuxième ballon renfermant de l'urine. Ces ballons étaient conservés depuis le 25 juin. Avant d'introduire les bourres, on les avait maintenues pendant une demi-heure à 121° (bain d'huile).

Le 11 novembre, le ballon d'eau de levûre a commencé à montrer une touffe de mycélium en tubes très-lâches, qui a poussé avec une rapidité extraordinaire. Il a atteint en quatre jours le niveau du liquide, et a poussé partout de longs tubes cotonneux d'une grande blancheur qui se sont rapidement étendus sur les parois du ballon. Les spores et les tubes qui les portaient sont représentés *fig.* 31, *Pl. II.*

Le ballon d'urine n'a commencé que le 16 novembre à montrer une petite touffe de moisissure en tubes très-serrés, sous forme de petite boule soyeuse. Cette Mucédinée s'est développée avec une si grande lenteur, que le 22 novembre elle n'avait pas encore la grosseur d'un pois.

Ce même jour, 22 novembre, a apparu un autre mycélium en tubes lâches qui a étouffé le premier en peu de jours.

Pas du tout d'Infusoires, ni dans un cas, ni dans l'autre.

Le 12 août 1860, même expérience, avec eau de levûre et poussières de l'air qui avaient été préalablement chauf-

---

(1) Je ne doute pas que la fermentation du liquide de ce ballon n'ait été provoquée par ces derniers Infusoires, préservés du contact de l'air par ceux de la première espèce qui n'étaient que des Vibrions ordinaires, ayant besoin d'air pour vivre. *Voir* ma communication du 25 février 1861 à l'Académie des Sciences sur la découverte de l'animalcule infusoire qui produit la fermentation butyrique.

fées pendant une demi-heure au bain d'huile à 129°. Aujourd'hui (avril 1861), pas encore la moindre apparence de productions organisées.

Passons maintenant en revue quelques expériences sur les spores des Mucédinées vulgaires.

Le 21 juillet 1860, je fais passer dans un ballon, renfermant de l'eau de levûre et de l'air calciné, sans altération, depuis le 26 juin, une petite bourre d'amiante chargée de spores de *Penicillium*, préalablement chauffées pendant une demi-heure au bain d'huile de 119° à 121°.

Le 22, le 23, le 24 juillet, aucune apparence de développement. Le 25 juillet, une multitude de très-petites touffes de mycélium couvrent les parois du ballon. Mais, chose assez singulière, il n'y a que les spores du fond qui se soient développées. Celles qui, au moment de l'introduction de la bourre d'amiante, étaient venues à la surface former des amas, des espèces de taches, n'ont pas germé du tout; elles n'ont pas poussé de tubes germinatifs.

Le 26 juillet, développement sensible, bien qu'un peu faible et comme pénible, des touffes du fond. Les spores de la surface du liquide n'ont pas encore germé.

Le 28 juillet, plusieurs îlots sont développés à la surface, mais ils proviennent de touffes du fond et non des spores de la surface. Ces îlots commencent à fructifier et à verdir à leur centre. On voit toujours çà et là, à la surface, des taches de spores qui n'ont pas germé.

Le 3 août, toute la surface est couverte par un beau *Penicillium* vert-bleuâtre, vigoureux. Rien n'indique qu'il soit malade; cependant il faut remarquer : 1° que les spores, semées le 21 juillet, n'ont commencé à germer que dans la nuit du 24 au 25 juillet, tandis que, si on ne les avait pas chauffées ou même si on les avait chauffées à 100°, elles auraient commencé à montrer des touffes de tubes germinatifs visibles à l'œil nu dès le lendemain; je l'ai constaté souvent par des épreuves directes. 2° Beaucoup de spores

avaient été évidemment privées de vie, et plus légères, dirait-on, que les autres, elles étaient venues à la surface où elles n'ont pas germé.

Voici une expérience qui prouvera qu'en élevant la température des spores à 108°,4, au lieu de 120°, la germination se montre déjà après quarante-huit heures.

Le 23 juillet, j'ai semé, dans un des ballons d'eau de levûre conservé depuis le 26 juin sans altération, une bourre d'amiante chargée de spores de *Penicillium,* chauffées préalablement, à sec, comme dans toutes ces expériences, pendant une demi-heure à 108°,4 (bain d'eau saturée de sel et bouillante).

L'ensemencement a eu lieu à midi, le 23 juillet.

Dès le 25, à cinq heures du soir, on voyait une infinité de touffes de mycélium au fond du liquide.

Il n'est donc pas douteux que, par l'action d'une température élevée, en dehors de toute humidité, la fécondité des spores du *Penicillium glaucum* se conserve jusqu'à 120° et même un peu plus; et qu'elles reproduisent une plante toute pareille à la plante mère, et dont les spores sont fécondes (je l'ai constaté par des épreuves directes). Mais il n'est pas moins vrai que la vitalité du germe est un peu atteinte, et que les spores en éprouvent un retard sensible dans leur faculté germinative.

Le 12 août 1860, je répète les expériences précédentes sur deux ballons d'eau de levûre conservés depuis longtemps, et avec des spores de *Penicillium glaucum* et des spores d'*Ascophora elegans*, chauffées pendant une demi-heure de 127° à 132° (bain d'huile).

Il n'y a eu aucun développement quelconque des spores ni dans l'un, ni dans l'autre ballon.

En résumé, je crois pouvoir conclure de mes expériences que les spores des Mucédinées vulgaires, chauffées dans le vide ou dans l'air sec, restent fécondes après avoir été portées à une température de 120°. On trouverait probable-

ment qu'on peut même aller un peu au delà, peut-être à 125°. Au contraire, il suffit d'une exposition d'assez courte durée à 130° pour enlever leur fécondité aux spores de ces mêmes Mucédinées, qui paraissent être les plus vivaces et les moins impressionnables (1). D'autre part, nous trouvons que les limites sont les mêmes pour la fécondité des poussières de l'air, c'est-à-dire qu'elles donnent des Mucédinées même après avoir été portées à 120°, et qu'elles n'en donnent plus si on leur fait subir la température de 130°.

La correspondance de ces résultats est une preuve nouvelle de l'existence des spores des Mucédinées parmi les corpuscules organisés que le microscope permet de reconnaître si facilement dans les poussières qui sont en suspension dans l'air ordinaire.

---

(1) Je dois cependant remarquer qu'au nombre des Mucédinées qui ont pris naissance dans les expériences, en petit nombre, il est vrai, où j'avais semé les poussières de l'air chauffées à 120°, le *Penicillium glaucum* ne s'est pas montré. Ç'a été, entre autres, cette Mucédinée d'un développement si rapide dont j'ai parlé page 96, et dont les sporanges formaient des amas cotonneux à longs tubes, d'une grande blancheur, à la surface du liquide. Il eût été intéressant de voir si les spores de cette moisissure ne résistaient pas un peu mieux que le *Penicillium* à une température élevée.

Dans le cours de mes expériences, j'ai eu l'occasion de constater des différences considérables dans la rapidité du développement des moisissures. J'ai vu des mycéliums mettre plusieurs mois à atteindre la grosseur d'une noisette. J'en ai vu d'autres remplir le liquide en quelques jours. Il peut y avoir à cela des causes diverses, notamment la nature du liquide. Il se pourrait qu'en la faisant varier, les rôles changeassent. J'ai été frappé bien souvent de la multitude d'études diverses que suggère à l'esprit le mode de vie de ces petits êtres. Celle-ci en est une entre mille autres, autant et plus intéressantes.

CHAPITRE IX.

SUR LE MODE DE NUTRITION DES FERMENTS PROPREMENT DITS, DES MUCÉDINÉES ET DES VIBRIONIENS.

Il est essentiel de remarquer que jusqu'à ce jour toutes les expériences de générations spontanées ont porté sur des infusions de matières végétales ou animales, en un mot sur des liquides renfermant des substances qui avaient appartenu antérieurement à l'organisme. Quelles que soient les conditions préalables de température et d'ébullition qu'on leur fasse subir, ces matières ont une constitution et des propriétés acquises sous l'influence de la vie.

Ce fait a servi de thème à toutes les théories sur la génération spontanée. Or, je vais démontrer dans ce chapitre que l'apparition des organismes inférieurs ne présuppose pas nécessairement la présence de matières organiques plastiques, de ces matières albuminoïdes que le chimiste n'a jamais pu produire, et qui dans leur formation exigent le concours des forces vitales.

Les nouvelles expériences que je vais faire connaître montreront le peu de fondement de toutes les théories sur la formation spontanée des organismes inférieurs. Passons d'abord en revue ces théories où l'imagination a tant de part, où les vrais principes de la méthode expérimentale en ont si peu.

Needham admettait l'existence dans la matière organique d'une force particulière qu'il appelait *force végétative*, et qui survivait à la mort des végétaux et des animaux. Spécifiquement déterminée dans un individu, elle lui conservait sa forme et ses propriétés pendant sa vie. Mais à sa mort elle devenait libre, et ses manifestations dépendaient des conditions particulières où se trouvaient placées les parties disjointes du corps de l'individu. Et c'est ainsi que cette

force persistant dans la matière organique des infusions, organisait de nouveau cette matière suivant des modes qui ne dépendaient plus que des conditions propres à l'infusion (1).

Le système des molécules organiques de Buffon a beaucoup de rapport avec les idées de Needham. Je reproduirai textuellement les vues du grand naturaliste sur la génération spontanée (2).

« Mes recherches et mes expériences, dit Buffon, sur les molécules organiques démontrent qu'il n'y a point de germes préexistants, et en même temps elles prouvent que la génération des animaux et des végétaux n'est pas univoque; qu'il y a peut-être autant d'êtres, soit vivants soit végétaux, qui se reproduisent par l'assemblage fortuit des molécules organiques, qu'il y a d'animaux ou végétaux qui peuvent se reproduire par une succession constante de générations...

» Les molécules organiques, toujours actives, toujours subsistantes, appartiennent également aux végétaux comme aux animaux; elles pénètrent la matière brute, la travaillent, la remuent dans toutes ses dimensions, et la font servir de base au tissu de l'organisation, de laquelle ces molécules vivantes sont les seuls principes et les seuls instruments; elles ne sont soumises qu'à une seule puissance qui, quoique passive, dirige leur mouvement et fixe leur position. Cette puissance est le moule intérieur du corps organisé; les molécules vivantes que l'animal ou le végétal tire des aliments ou de la séve, s'assimilent à toutes les parties du moule intérieur de leur corps, elles le pénètrent dans toutes ses dimensions, elles y portent la végétation et la vie, elles rendent ce moule vivant et croissant dans toutes ses parties; la forme intérieure du moule détermine seulement leur

(1) Voy. SPALLANZANI, *Opuscules*. Exposition des nouvelles idées de M. de Needham sur le système de la génération, t. Ier, chap. 1er.

(2) Supplément. (*Histoire de l'Homme*. 1778, t. VIII, édition in-12.).

mouvement et leur position pour la nutrition et le développement dans tous les êtres organisés.

» Et lorsque la mort fait cesser le feu de l'organisation, c'est-à-dire la puissance de ce moule, la décomposition du corps suit, et les molécules organiques qui toutes survivent, se retrouvant en liberté dans la dissolution et la putréfaction des corps, passent dans d'autres corps aussitôt qu'elles sont pompées par la puissance de quelque autre moule, en sorte qu'elles peuvent passer de l'animal au végétal et du végétal à l'animal, sans altération et avec la propriété permanente et constante de leur porter la nutrition et la vie; seulement il arrive une infinité de générations spontanées dans cet intermède, où la puissance du moule est sans action, c'est-à-dire dans cet intervalle de temps pendant lequel les molécules organiques se trouvent en liberté dans la matière des corps morts et décomposés, dès qu'elles ne sont point absorbées par le moule intérieur des êtres organisés qui composent les espèces ordinaires de la nature vivante ou végétante; ces molécules organiques, toujours actives, travaillent à remuer la matière putréfiée, elles s'en approprient quelques particules brutes et forment, par leur réunion, une multitude de petits corps organisés, dont les uns, comme les vers de terre, les champignons, etc., paraissent être des animaux ou des végétaux assez grands, mais dont les autres, en nombre presque infini, ne se voient qu'au microscope. Tous ces corps n'existent que par une génération spontanée, et ils remplissent l'intervalle que la nature a mis entre la simple molécule organique vivante et l'animal ou le végétal; aussi trouve-t-on tous les degrés, toutes les nuances imaginables dans cette suite, dans cette chaîne d'êtres qui descend de l'animal le mieux organisé à la molécule simplement organique; prise seule, cette molécule est fort éloignée de la nature de l'animal. Prises plusieurs ensemble, ces molécules vivantes en seraient encore tout aussi loin, si elles ne s'appropriaient pas des particules

brutes, et si elles ne les disposaient pas dans une certaine forme, approchant de celle du moule intérieur des animaux ou des végétaux. Et comme cette disposition de forme doit varier à l'infini, tant pour le nombre que par la différente action des molécules vivantes contre la matière brute, il doit en résulter, et il en résulte en effet, des êtres de tous degrés d'animalité. Et cette génération spontanée à laquelle tous ces êtres doivent également leur existence, s'exerce et se manifeste toutes les fois que les êtres organisés se décomposent; elle s'exerce constamment et universellement après la mort et quelquefois aussi pendant leur vie, lorsqu'il y a quelques défauts dans l'organisation du corps qui empêchent le moule intérieur d'absorber et d'assimiler toutes les molécules organiques contenues dans les aliments. Ces molécules organiques surabondantes qui ne peuvent pénétrer le moule intérieur de l'animal pour sa nutrition, cherchent à se réunir avec quelques particules de la matière brute des aliments et forment, comme dans la putréfaction, des corps organisés; c'est là l'origine des Ténias, des Ascarides, des Douves..... »

Un botaniste, M. Turpin, a reproduit de nos jours un système qui avait beaucoup d'analogie avec celui des molécules organiques de Buffon. (Voir son Mémoire au tome XVII des *Mémoires de l'Académie des Sciences*.)

J'arrive maintenant au système de M. Pouchet (1).

« On peut considérer, dit-il, comme une loi fondamentale que des phénomènes de fermentation ou de dédoublement catalytique précèdent ou accompagnent toute génération spontanée.....

» Les organismes ne se produisent qu'à même la nature expirante, et au moment où les éléments des êtres sur lesquels ils s'engendrent entrent dans de nouvelles combinai-

---

(1) *Traité de la génération spontanée*. 1859, p. 335 et suivantes.

sons chimiques, et éprouvent tous les phénomènes de la fermentation ou de la putréfaction.

» Il résulte de là qu'il ne se manifeste de générations primaires qu'après que les corps dont elles dérivent commencent à subir les premiers phénomènes de décomposition ; comme si, pour s'organiser, les êtres nouveaux attendaient la désagrégation des autres, afin de s'emparer des molécules de la substance expirante, à mesure qu'elles se trouvent mises en liberté. Il est évident que l'organisme ne puise ses éléments matériels ı'à même les cadâvres des anciennes générations....

» Ainsi donc, sous l'empire la fermentation ou de la putréfaction, les co se décomposent et dissocient leurs molécul ; puis, après avoir erré en liberté pend mité, lorsque les circonstances plastiq ıanifester, ces molécules se groupent de nouveau r con stituer un nouvel être....

» Bientôt après la manifestation des phénomènes de fermentation et de putréfaction, on reconnaît qu'il se forme, à la surface des liquides en expérience, une pellicule d'abord inapparente, et que le microscope découvre à peine ; puis celle-ci s'épaissit successivement, et finit même parfois par devenir assez tenace. Cette pellicule est évidemment composée par des débris d'animalcules, d'abord de l'ordre le plus infime, et ensuite par ceux d'espèces de plus en plus élevées dans la série des Microzoaires. C'est cette même pseudo-membrane que j'ai nommée *pellicule proligère*, parce qu'il est évident que c'est elle qui, à l'instar d'un ovaire improvisé, produit les animalcules. On peut y suivre leur développement à l'aide de nos instruments, et reconnaître qu'ils s'engendrent à même les débris organiques dont elles se composent.

» Les Protozoaires, qui forment d'abord la pellicule proligère, sont des Monades, des Bactériums et des Vibrions,

Comment ces animalcules sont-ils produits? Nous ne pouvons le dire, leur extrême petitesse les dérobant à toute espèce d'investigation....

» Lorsque ce sont des végétaux qui apparaissent à la surface des macérations, la pseudo-membrane proligère est alors formée presque uniquement par l'enchevêtrement des myceliums, des champignons rudimentaires, qu'on observe à sa surface..... On pourrait donc ajouter qu'il y a une pellicule proligère cryptogamique. »

Par la réunion des parties des pellicules proligères se forment spontanément les ovules des êtres inférieurs. M. Pouchet décrit toutes les phases du phénomène.

Voilà le système du savant naturaliste de Rouen, œuvre d'une imagination féconde guidée par des observations erronées (1).

En rapportant ici les principes des systèmes sur la génération spontanée qui ont eu le plus de retentissement, mon but principal est de montrer que, dans tous, on fait jouer un rôle essentiel à la matière organique des infusions. Par elle-même, elle jouirait de propriétés spéciales acquises dans l'acte de sa formation antérieure sous l'influence de la vie.

Les matières albuminoïdes conserveraient en quelque sorte un reste de vitalité, qui leur permettrait de s'organiser au contact de l'oxygène, lorsque les conditions de température et d'humidité sont favorables.

Nous allons reconnaître que ces opinions sont tout à fait erronées, et que les matières albuminoïdes ne sont qu'un aliment pour les germes des Infusoires et des Mucédinées; qu'elles n'ont pas d'autre rôle dans les infusions, car on

---

(1) On peut lire dans les *Ann. des Sc. nat.*, t. III, 1845, des assertions non moins nettement formulées de M. le docteur Pineau sur la génération spontanée des Infusoires, des Cryptogames. Voy. aussi un ouvrage intitulé: *Études physiologiques sur les animalcules des infusions*, par M. Paul Laurent, ancien élève de l'École Polytechnique. Nancy, 1853.

peut les remplacer par des matières cristallisables, telles que des sels d'ammoniaque et des phosphates.

Ainsi se trouvent privées d'une de leurs bases essentielles toutes les théories relatives à la formation spontanée des êtres les plus inférieurs.

L'expérience m'a montré, en effet, que l'on pouvait remplacer dans les essais des chapitres IV, V, VI, l'eau de levûre de bière sucrée, l'urine, le lait, etc., par une infusion composée de la manière suivante :

Eau pure....................	100
Sucre candi.................	10
Tartrate d'ammoniaque........	0,2 à 0,5
Cendres fondues de levûre de bière.	0,1

Si l'on sème dans cette liqueur, en présence de l'air calciné, les poussières qui existent en suspension dans l'air, on y voit naître les Bactériums, les Vibrions, les Mucédinées, etc. Les matières azotées albumineuses, les matières grasses, les huiles essentielles, les substances colorantes propres à ces organismes, se forment de toutes pièces à l'aide des éléments de l'ammoniaque, des phosphates et du sucre.

Composons la liqueur de la même manière avec addition de craie :

Eau pure........................	100
Sucre candi.....................	10
Tartrate d'ammoniaque...........	0,2 à 0,5
Cendres fondues de levûre de bière..	0,1
Carbonate de chaux pur...........	3 à 5 gr.

et les mêmes phénomènes se produiront, mais avec une tendance plus marquée vers les fermentations appelées lactique, visqueuse, butyrique, et tous les ferments végétaux ou animaux propres à ces fermentations prendront naissance simultanément ou successivement.

Je publierai prochainement un travail détaillé sur les

résultats que j'ai obtenus dans ces études, qui m'ont toujours paru offrir un grand intérêt pour la question des générations dites spontanées.

C'est par elles que j'ai été conduit à entreprendre les expériences suivantes dont le succès a dépassé mon attente.

Dans de l'eau distillée pure je dissous un sel d'ammoniaque cristallisé, du sucre candi et des phosphates provenant de la calcination de la levûre de bière; puis je sème dans le liquide quelques spores de *Penicillium* ou d'une Mucédinée quelconque (1). Ces spores germent facilement, et bientôt, en deux ou trois jours seulement, le liquide est rempli de flocons de mycéliums, dont un grand nombre ne tarde pas à s'étaler à la surface de la liqueur où ils fructifient. La végétation n'a rien de languissant. Par la précaution de l'emploi d'un sel acide d'ammoniaque, on empêche le développement des Infusoires, qui, par leur présence, arrêteraient bientôt le progrès de la petite plante, en absorbant l'oxygène de l'air, dont la Mucédinée ne peut se passer. Tout le carbone de la plante est emprunté au sucre qui disparaît peu à peu complétement, son azote à l'ammoniaque, sa matière minérale aux phosphates. Il y a donc sur ce point de

---

(1) Voici la composition de quelques-unes des liqueurs qui m'ont servi :

20	grammes sucre candi,
2	bitartrate d'ammoniaque,
0,5	cendres de levûre de bière,
1	litre d'eau pure.

20	sucre candi,
1	acide tartrique,
1	nitrate de potasse,
0,5	cendres de levûre,
1	litre d'eau pure.

C'est à la surface de ces liqueurs ou d'autres analogues que je semais les spores des Mucédinées.

On peut remplacer le sel d'ammoniaque par un sel d'éthylamine. Mais je n'ai pas eu de développement des petites plantes en substituant les arséniates aux phosphates. J'ai mis sous les yeux de l'Académie, dans sa séance du 12 novembre 1860, des exemples variés de ces résultats.

l'assimil[illegible]on de l'azote et des phosphates une complète analogie entre les ferments, les Mucédinées et les plantes d'un organisme compliqué. C'est ce que les faits suivants achèveront de prouver d'une manière définitive.

Si, dans l'expérience que je viens de rapporter, je supprime l'un quelconque des principes en dissolution, la végétation est arrêtée. Par exemple, la matière minérale est celle qui paraîtrait la moins indispensable pour des êtres de cette nature. Or, si la liqueur est privée de phosphates, il n'y a plus de végétation possible, quelle que soit la proportion du sucre et des sels [illegible]noniacaux. C'est à peine si la germination des spores c[illegible]nence par l'influence des phosphates que les spores [illegible]nêmes que l'on a semées introduisent en quantité i[illegible]mm[illegible]nt petite. Supprime-t-on de même le[illegible]onia[illegible] la plante n'éprouve aucun développement. Il [illegible]qu'[illegible]mmencement de germination très-chétive par l'e[illegible]a[illegible]ésence de la matière albuminoïde des spores semées, bien qu'il y ait surabondance d'azote libre dans l'air ambiant ou en dissolution dans le liquide. Enfin, il en est encore de même si l'on supprime le sucre, l'aliment carboné, alors même qu'il y aurait dans l'air ou dans le liquide des proportions quelconques d'acide carbonique. Tout annonce en effet que, sous le rapport de l'origine du carbone, les Mucédinées diffèrent essentiellement des plantes phanérogames. Elles ne décomposent pas l'acide carbonique ; elles ne dégagent pas d'oxygène. L'absorption de l'oxygène et le dégagement de l'acide carbonique sont au contraire des actes nécessaires et permanents de leur vie.

Ces faits nous donnent des idées précises sur le mode de nutrition des Mucédinées, à l'égard duquel la science ne possède pas encore d'observations suivies (1).

(1) Un excellent observateur, M. Bineau, nous a laissé sur les Algues vulgaires, plantes un peu supérieures aux Mucédinées, et qui en diffèrent sur-

D'autre part, et c'est là peut-être ce qu'il faut remarquer de préférence, ils nous découvrent une méthode à l'aide de laquelle la physiologie végétale pourra aborder sans peine les questions les plus délicates de la vie de ces petites plantes, de manière à préparer sûrement la voie pour l'étude des mêmes problèmes chez les végétaux supérieurs.

Lors même que l'on craindrait de ne pouvoir appliquer aux grands végétaux les résultats fournis par ces organismes d'apparence si infime, il n'y aurait pas moins un

---

tout par la présence de la matière verte, les résultats suivants, qui montrent que les Algues peuvent décomposer l'ammoniaque.

« M. Lortet a, depuis plusieurs mois, la complaisance de faire pour moi la récolte des eaux pluviales recueillies à Oullins, et de me l'expédier tous les huit ou quinze jours. A partir du commencement de mai, un brusque changement eut lieu dans la composition de ces eaux. L'ammoniaque y disparut totalement. J'en fis la remarque à M. Lortet, qui m'apprit alors que le flacon servant de récipient pour nos eaux, avait commencé à présenter de ces produits organisés verdâtres, dont le développement devient si fréquent sous l'influence de la température des saisons chaudes et de la lumière.

» J'ai fait alors des études spéciales au sujet de l'action des Algues sur les sels ammoniacaux et sur les azotates tenus en dissolution dans l'eau environnante. J'ai opéré, d'une part, sur l'Algue que sa singulière texture réticulaire m'a fait aisément reconnaître pour l'*Hydrodictyon pentagonale*, et, d'une autre part, sur une Conferve aux longs filaments verts, qui paraît être le *Conferva vulgaris*.

» Des quantités jugées à l'œil égales entre elles de chacune des deux espèces d'Algues mentionnées furent enfermées dans des flacons à l'émeri bien bouchés, d'un peu plus d'un demi-litre, avec 250 centimètres cubes d'eau contenant 12 millionièmes d'ammoniaque ajoutée à l'état de chlorhydrate et une quantité un peu moindre d'azotate de chaux. Les flacons furent ensuite exposés, les uns sur une fenêtre où ils recevaient les rayons du soleil, les autres dans le voisinage, mais dans l'obscurité.

» Après dix jours, le liquide de chaque flacon fut filtré et soumis à un essai ammonimétrique.

» On a trouvé que l'*Hydrodictyon* avait fait disparaître au soleil presque les trois quarts de l'ammoniaque, et le *Conferva vulgaris* près de la moitié. A l'obscurité, l'absorption de l'ammoniaque fut environ moitié moindre.

» Dans aucun des liquides des flacons il ne resta la moindre trace appréciable d'azote.

» Un dégagement notable de bulles gazeuses s'était, comme d'habitude, manifesté sous l'influence des rayons solaires autour des plantes mises en expérience. » (*Mémoires de l'Académie des Sciences de Lyon*, t. III, 1853.)

grand intérêt à résoudre les difficultés que soulève l'étude de la vie des plantes, en commençant par celles où la moindre complication d'organisation rend les conclusions plus faciles et plus sûres : la plante est réduite ici en quelque sorte à l'état cellulaire, et les progrès de la science montrent de plus en plus que l'étude des actes accomplis sous l'influence de la vie végétale ou animale, dans leurs manifestations les plus compliquées, se ramène en dernière analyse à la découverte des phénomènes propres à la cellule.

FAITS POUR SERVIR A L'HISTOIRE DES BASES PHOSPHORÉES;

PAR M. AUG.-WILH. HOFMANN.

TROISIÈME MÉMOIRE.

COMPOSÉS PHOSPHAMMONIQUES ET PHOSPHARSONIQUES, DIARSONIQUES ET ARSAMMONIQUES.

Dans la section précédente de ces recherches, j'ai tracé l'histoire des corps engendrés par l'action mutuelle de la triéthylphosphine et du dibromure d'éthylène. Je me suis efforcé de préciser les différentes phases de cette réaction, et j'ai étudié avec soin ses produits principaux dont l'histoire paraît jeter un grand jour sur la nature des ammoniaques polyatomiques, et plus spécialement sur leurs relations avec les bases monatomiques. Les quatre composés salins, qui, conformément aux indications de la théorie, se forment par l'action du dibromure d'éthylène sur la triéthylphosphine, les bromures de monophosphonium brométhylique, oxéthylique, et vinylique, et de di-

phosphonium éthylénique, représentent dans la série du phosphore, aussi bien que dans celles de l'azote et de l'arsenic, quatre classes de sels dont les termes individuels peuvent être construits en nombre illimité et d'une variété pour ainsi dire infinie.

Les pages suivantes sont consacrées à l'examen de plusieurs composés appartenant à ces quatre groupes principaux. L'étude des bases mixtes diatomiques des séries d'azote et de phosphore, de phosphore et d'arsenic, et d'arsenic et d'azote, a plus particulièrement fixé mon attention. Cependant, avant de procéder à une description détaillée de ces substances, qui forment spécialement le sujet de ce Mémoire, je dois mentionner encore quelques expériences qui se rattachent même plus étroitement aux observations présentées dans la section précédente de ces recherches.

Action du dichlorure d'éthylène sur la triéthylphosphine.

Cette action parfaitement analogue à celle du dibromure d'éthylène, donne naissance aux deux composés :

$$C^8 H^{19} P Cl^2 = [(C^2 H^4 Cl)(C^2 H^5)^3 P] Cl,$$

et

$$C^{14} H^{34} P^2 Cl^2 = \left[(C^2 H^4)'' \begin{matrix} (C^2 H^5)^3 P \\ (C^2 H^5)^3 P \end{matrix} \right]'' Cl^2.$$

Si la réaction s'achève sous l'influence de la chaleur, les cristaux blancs qui en résultent consistent presque entièrement en composé diphosphonique quelles que soient les proportions dans lesquelles les deux corps aient été mélangés, ou qu'ils aient agi l'un sur l'autre, soit en l'absence, soit en présence de l'alcool ou de l'éther. Pour obtenir le composé monatomique, il faut abandonner à lui-même pendant quelques jours un mélange de triéthylphosphine et d'un très-grand excès de dichlorure d'éthylène. Les aiguilles blanches déposées par le mélange contiennent

même [illegible]rs une quantité considérable du composé diphosphonique; mais en traitant leur solution par le dichlorure de platine, et en abandonnant pendant quelques heures le précipité jaune pâle qui présente un caractère diphosphonique très-prononcé, on le voit traversé par un grand nombre d'étoiles cristallines, d'un jaune orangé foncé, qui peuvent être facilement séparées de la poudre jaune par un rinçage mécanique à l'eau. En faisant bouillir la poudre jaune avec de l'eau, on obtient une nouvelle quantité de sel jaune-orangé, qui, avec la première portion, peut être purifié par une seconde crist[illegible]isation. Ce sel ressemble sous tous les rapports au sel pl[illegible]iique de triéthylphosphonium bromëthylique; il est [illegible]ıdant un peu plus soluble, et manifeste une tendance [illegible]arquée à prendre le caractère octaédrique. Comme il [illegible]ulte clairement des propriétés de ce corps qu'il n'est autre que le sel platinique de triéthylphosphonium chloréthylique,

$$C^8 H^{19} P Pt Cl^4 = [(C^2 H^4 Cl)(C^2 H^5)^3 P] Cl, Pt Cl^2,$$

je me suis contenté d'en déterminer la quantité de platine.

	Théorie.		Expérience.
1 équiv de diphosphonium.	181,5	46,94	»
2 équiv. de zinc..........	98,7	25,52	25,64
4 équiv. d'iode...........	106,5	27,54	»
1 équiv. de sel de zinc.....	386,7	100,00	

Le chlorure préparé par le traitement du sel de platine aciculaire au moyen de l'hydrogène sulfuré a produit, par son contact avec l'oxyde d'argent, un liquide caustique qui, après addition d'acide chlorhydrique et de dichlorure de platine, a déposé les octaèdres bien connus du sel de phosphonium oxéthylique

$$[(C^2 H^4 O(C^2 H^5)^3 P] Cl, Pt Cl^2.$$

Il ne pouvait dès lors y avoir de doute sur la nature du sel diphosphonique faiblement soluble. Il a été d'ailleurs recristallisé de l'acide chlorhydrique bouillant et identifié par l'analyse.

I. $0^{gr},5005$ de sel de platine ont donné 0,4617 d'acide carbonique et 0,2139 d'eau.

II. $0^{gr},5240$ de sel de platine, précipités par l'hydrogène sulfuré, etc., ont donné 0,1525 de platine.

La formule

$$C^{14}H^{34}P^{4}Pt^{2}Cl^{6} = \left[(C^{2}H^{4})'' \begin{matrix}(C^{2}H^{5})^{3}P \\ (C^{2}H^{5})^{3}P\end{matrix}\right]'' Cl^{2}, 2PtCl^{2}$$

exige les nombres suivants :

	Théorie.		Expériences. I.	Expériences. II.
C^{14}....	168	24,91	25,16	»
H^{34} ...	34	5,05	4,74	»
P^{2}....	62	9,19	»	»
Pt^{2} ...	197,4	29,27	»	29,10
Cl^{6}....	213	31,58	»	»
	674,4	100,00		

Les composés de triéthylphosphonium chloréthylique sont aussi formés dans les mêmes conditions que le sel brométhylique reproduit au moyen du sel oxéthylique. Le chlorure de triéthylphosphonium oxéthylique, soumis à l'influence du pentachlorure de phosphore, donne lieu à une réaction violente, accompagnée d'un dégagement d'oxychlorure de phosphore. Si l'on ajoute le chlorure de phosphore en petites portions jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'action, et si l'on fait alors digérer le mélange jusqu'à l'expulsion de l'acide chlorhydrique, de l'oxychlorure et de l'excès de pentachlorure, il reste dans la cornue le chlorure du composé chloréthylique :

$$[(C^{2}H^{5}O)(C^{2}H^{5})^{3}P]Cl + PCl^{5}$$
$$= POCl^{3} + [(C^{2}H^{4}Cl)(C^{2}H^{5})^{3}P]Cl + HCl.$$

Pour fixer par un nombre la nature de cette réaction, on a précipité la solution du chlorure restant par le dichlorure de platine. Lorsqu'on a fait cristalliser de nouveau le précipité platinique dans l'eau bouillante, les belles aiguilles caractéristiques du composé chloréthylique ont apparu tout de suite.

A l'analyse,

$0^{gr},4122$ de sel de platine ont donné $0,1065 = 25,83$ p. 100 de platine.

La formule

$$[(C^2H^4Cl)(C^2H^5)^3P]Cl, PtCl^2$$

exige

25,52 pour 100 de platine.

Le chlorure d'éthyle monochloré agit sur la triéthylphosphine comme le dichlorure d'éthylène. A la température ordinaire, et avec un large excès du composé chloré, on a produit le chlorure de triéthylphosphonium chloréthylique, qui a été facilement identifié par la réaction avec un excès de nitrate d'argent et l'ammoniaque, réaction dont il a été souvent question dans le Mémoire précédent. A la température de 100°, et avec un excès considérable de triéthylphosphine, on voit bientôt se déposer des cristaux de diphosphonium éthylénique. La nature de ce dernier composé a été fixée par la préparation du sel caractéristique de platine et de l'iodure bien cristallisé.

Action du di-iodure d'éthylène sur la triéthylphosphine.

Ces deux corps agissent l'un sur l'autre, en l'absence des dissolvants, avec une violence explosive. La chaleur dégagée résout l'iodure d'éthylène en éthylène et en iode, qui s'unit directement à la base phosphorée. Si la violence de l'action est diminuée par l'addition de l'alcool, on obtient une

masse blanche cristalline, consistant presque entièrement en iodhydrate de la base phosphorée.

Si les composés

$$[(C^2H^4I)(C^2H^5)^3P]I \quad \text{et} \quad \left[(C^2H^4)'' \begin{matrix}(C^2H^5)^3P \\ (C^2H^5)^3P\end{matrix}\right]'' I^2$$

sont aussi formés, ce ne doit être qu'en très-petites quantités. Les cristaux, dissous dans l'eau et décomposés par la baryte, après qu'on eut enlevé la triéthylphosphine par l'éther, l'iode par l'oxyde d'argent, et la baryte par l'acide carbonique, n'ont laissé que des traces d'un composé organique. La triéthylphosphine agit donc évidemment sur l'iodure d'éthylène comme une solution alcoolique de potasse, la principale phase de la réaction consistant dans la transformation

$$(C^2H^5)^3P + (C^2H^4)''I^2 = [(C^2H^5)^3HP]I + C^2H^3I.$$

Je dois toutefois faire remarquer que la production de l'iodure vinylique (C^2H^3I) n'a pas été prouvée par une expérience spéciale. Il était assez probable qu'un composé de triéthylphosphonium iodéthylique pût être formé par l'action de l'iodure de phosphore sur le chlorure ou l'iodure du métal oxéthylique; mais ces corps n'agissent pas l'un sur l'autre.

Hybrides de l'éthylène diphosphonium.

Dans un précédent paragraphe, j'ai mentionné comme un fait particulièrement intéressant la formation du dibromure du diphosphonium éthylène hexéthylique par la réaction

$$[(C^2H^4Br)(C^2H^5)^3P]Br + (C^2H^5)^3P = \left[(C^2H^4)'' \begin{matrix}(C^2H^5)^3P \\ (C^2H^5)^3P\end{matrix}\right]'' Br^2.$$

En [illegible] cette réaction, j'ai été naturellement conduit à essay[illegible] de la triméthylphosphine sur le bromure de triéthylphosphonium brométhylique, qui devait alors se transformer en dibromure d'éthylène diphosphonium triéthyltrimé[illegible]lique

$$[(C^2H^4 \ldots {}^5)^3P]Br + (CH^3)^3P = \left[(C^2H^4)'' \begin{matrix}(C\,H^3)^3P\\(C^2H^5)^3P\end{matrix}\right]'' Br^2.$$

Action d[illegible]hosp[illegible] sur le bromure de triéthyl-[illegible] éthylique.

Ces deux co[illegible] se [illegible] sur l'autre avec la plus grande énergie, et [illegible]ment comme l'indiquait la théorie. Le co[illegible] résulte n'a été examiné qu'aussi loin qu[illegible]ssa[illegible] pour établir le caractère de la réaction. Le bromure du [illegible]hosphonium hybride est plus soluble que le composé diphosphonique analogue déjà décrit, dont il se rapproche beaucoup sous d'autres rapports. L'oxyde d'argent élimine la base très-caustique

$$C^{14}H^{30}P^2O^2 = \left.\begin{matrix}[(C^2H^4)''(CH^3)^3(C^2H^5)^3P^2]''\\H^2\end{matrix}\right\} O^2,$$

qui fournit par l'acide chlorhydrique et le dichlorure de platine un sel platinique jaune pâle

$$C^{14}H^{34}P^2Pt^2Cl^6 = \left[[(C^2H^4)'' \begin{matrix}(C\,H^3)^3P\\(C^2H^5)^3P\end{matrix}\right]'' Cl^2,\ 2\,PtCl^2,$$

se séparant de l'eau bouillante sous la forme d'écailles. Je me suis contenté de déterminer la quantité de platine contenue dans ce sel.

0^{gr},4794 de sel de platine, précipités par l'hydrogène sulfuré, etc., ont donné 0,1502 de platine.

	Théorie.		Expérience.
1 équiv. de diphosphonium.	222,0	35,10	»
2 équiv. de platine........	197,4	31,22	21,33
6 équiv. de chlore........	213,0	33,68	»
1 équiv. de sel de platine...	632,4	100,00	

Les sels du diphosphonium hybride cristallisent comme ceux du composé hexéthylique correspondant, mais ils paraissent, autant qu'on les a examinés, être un peu plus solubles; cette remarque s'applique spécialement au diiodure.

Il était intéressant d'essayer si le bromure de triéthylphosphonium brométhylique serait capable de fixer 1 molécule d'hydrogène *phosphoré*. L'expérience m'a prouvé que ces deux corps n'agissent pas l'un sur l'autre. En effet, soumise à l'action du gaz hydrogène phosphoré, la solution alcoolique du bromure, froide ou bouillante, n'a manifesté aucune altération.

Action du dibromure d'éthylène sur la triméthylphosphine.

Dans cette réaction, on observe une répétition de tous les phénomènes caractéristiques de celle qui se produit entre le dibromure et la triéthylphosphine. L'action est achevée, s'il est possible, même plus tôt que dans la série éthylique. A cause du point d'ébullition plus bas, et de l'odeur pénétrante de la triméthylphosphine, il est avantageux de mélanger les matériaux avec des quantités considérables d'alcool ou d'éther; de plus, l'extrême oxydabilité du composé méthylphosphoré oblige à opérer dans des vases remplis d'acide carbonique et scellés aussitôt à la lampe. Après une courte digestion à 100°, le mélange des deux liquides se solidifie en une masse cristalline dure, d'un blanc éblouis-

sant, contenant les deux bromures

$$C^5H^{13}PBr^2 = [(C^2H^4Br)(CH^3)^3P]Br$$

et

$$C^8H^{22}P^2Br^2 = \left[(C^2H^4)'' \begin{matrix}(C^2H^3)^3P\\(C^2H^3)^3P\end{matrix}\right]'' Br^2,$$

l'un ou l'autre prédominant, selon les proportions dans lesquelles on a fait réagir les deux corps. La formation de ces corps n'est pas difficile à établir par des nombres.

Bromure de brométhyltriméthylphosphonium.—Quand on expose pendant quelques heures à une température de 50 à 60° une solution de triméthylphosphine dans l'alcool absolu, additionnée d'un large excès de dibromure d'éthylène, le liquide dépose, en refroidissant, des cristaux bien formés. Il faut éviter de dépasser cette température, le mélange brunissant déjà vers 100° par l'effet de réactions secondaires. Une ou deux cristallisations dans l'alcool absolu permettent d'obtenir les cristaux parfaitement purs. A cet état, ils présentent en général les caractères chimiques et physiques du corps éthylique correspondant, qui possède toutefois une forme cristalline différente. J'ai fixé la composition de cette substance par la détermination du brome accessible aux sels d'argent.

$0^{gr},3980$ de bromure, précipités par le nitrate d'argent, ont donné 0,2820 de bromure d'argent.

La formule

$$C^5H^{13}PBr^2 = [(C^2H^4Br)(CH^3)^3P]Br,$$

exige les valeurs suivantes :

	Théorie.		Expérience.
1 équiv. de phosphonium...	184	69,70	»
1 équiv. de brome.........	80	30,30	30,16
· équiv. de bromure.......	264	100,00	

Ce résultat a été pleinement confirmé par l'analyse du sel de platine correspondant.

Sel de platine. — On l'obtient facilement en traitant le bromure par le chlorure d'argent; il se produit alors un chlorure cristallisable qui donne par le dichlorure de platine de magnifiques aiguilles jaune-orangé, contenant

$$C^5H^{13}PBrPtCl^3 = [(C^2H^4Br)(CH^3)^3P], PtCl^2.$$

I. $0^{gr},5440$ de sel de platine, traités par l'hydrogène sulfuré, etc., ont donné 0,1390 de platine.

II. $0^{gr},495$ de sel de platine, analysés de la même manière, ont donné 0,126 de platine.

III. $0^{gr},304$ de sel de platine ont donné 0,077 de platine.

	Théorie.		Expériences.		
			I.	II.	III.
1 éq. de monophosphonium	184,0	47,27	»	»	»
1 éq. de platine	98,7	25,36	25,55	25,45	25,33
1 éq. de chlore	10,65	27,37	»	»	»
2 éq. de sel de platine	380,2	109,80			

J'ai déjà fait remarquer que le bromure de triméthylphosphonium brométhylique cristallise autrement que le bromure du corps éthylique. Tandis que ce dernier s'obtient en dodécaèdres rhombiques, le bromure méthylique affecte des formes appartenant au système trimétrique. M. Quintino Sella a fait un examen détaillé de ce composé, dont je vais faire connaître les résultats.

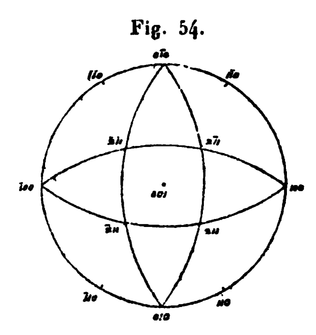
» Système trimétrique;

100, 110 = 60° 24';
001, 101 = 22° 9'.

Formes observées :

100, 010, 001, 110, 211 (*fig* 54).

Fig. 54.



Angles.	Calculés.	Observés.
	° '	° '
100, 010 =	90. 0	90. 2
100, 001 =	90. 0	89.58
100, 110 =	60.24	60.26
100, 211 =	56.30	56.27
010, 001 =	90. 0	90. 6
010, 110 =	29.36	29.36
010, 211 =	60.56	60.55
001, 110 =	90. 0	89.55
001, 211 =	47.19	47.17
110, $\bar{1}10$ =	59.12	59.12
110, 211 =	45.59	45.45
110, $\bar{2}11$ =	81.23	81.21
211, $\bar{2}11$ =	67. 0	67. 6
211, $2\bar{1}1$ =	58. 7	58.10
211, $\bar{2}\bar{1}1$ =	94.39	94.34

» **Selon Naumann :**

$a : b : c = 0{,}4071 : 1 : 0{,}5681.$

Formes observées :

$\infty\breve{P}\infty$, $\infty\bar{P}\infty$, $0P$, ∞P, $2\breve{P}2$.

» **Selon Weiss** :

$$a : b : c = 1 : 0,5681 : 0,4071.$$

Formes observées :

$$a : \infty b : \infty c;\ \infty a : b : \infty c;\ \infty a : \infty b : c;\ a : b : \infty c;\ \frac{1}{2} a : b : c.$$

» **Selon Lévy** :

$$MM = 120° 48';\quad b : h = 1 : 0,3539.$$

Formes observées :

$$g',\ h',\ P,\ M,\ e^3.$$

Combinaisons observées :

100, 010, 001; 110 (*fig.* 55).
100, 010, 001; 110, 211 (*fig.* 56).
110, 001; 100 (*fig.* 57).
110, 001; 100, 010, 211 (*fig.* 58).
001, 010, 211 (*fig.* 59).

Fig. 55.

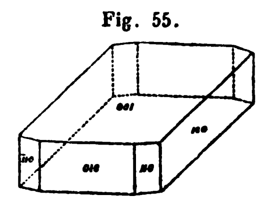


Fig. 56.

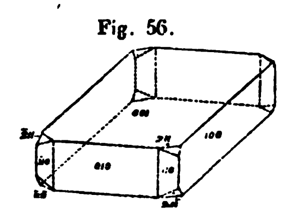


Fig. 57.

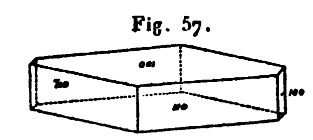


Fig. 58.

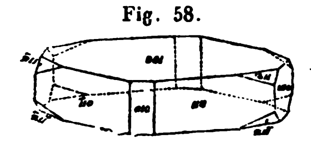
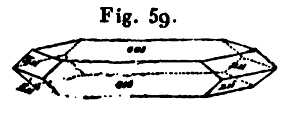


Fig. 59.



» Les cristaux sont généralement tabulaires, comme on peut l'observer dans les figures ci-dessus; quelquefois, cependant, ils sont allongés dans la direction [001]; les faces sont alors très-inégalement développées. Les cristaux représentés *fig.* 60 et 61, et *fig.* 62 et 63, nous offren des exemples très-remarquables de ce genre.

» Les faces de la forme 211 sont généralement développées d'une manière très-inégale, et quelques-unes manquent en effet. Dans les cristaux *fig.* 60 et 61, et *fig.* 62

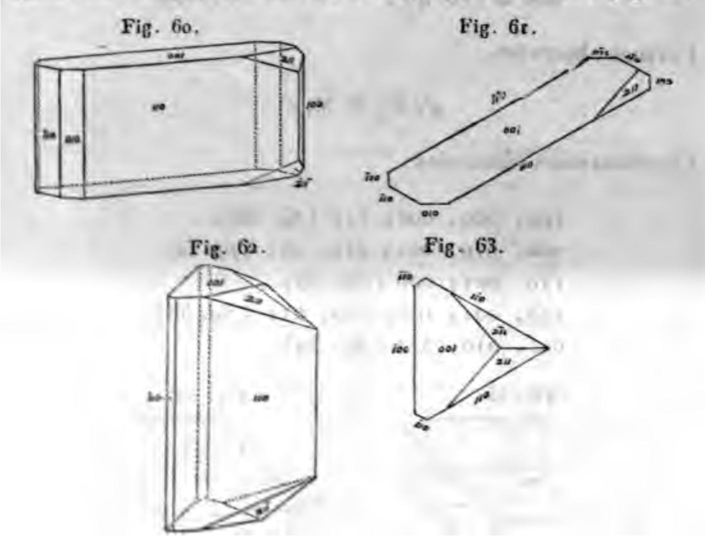


Fig. 60. Fig. 61. Fig. 62. Fig. 63.

et 63, il n'y a que deux faces 211 sur huit qui soient bien développées. Les six autres ou manquent, ou ne sont qu'imparfaitement indiquées.

» L'éclat des faces 001 est vitreux ou même nacré. L'éclat des autres faces est moins marqué et plus gras.

» Les clivages 001 s'obtiennent facilement et assez parfaitement; 110 s'obtiennent facilement, mais à l'état fibreux.

Les axes d'élasticité optique, dans l'ordre de grandeur,
], [100], [010]. »

Composés triméthylphosphonium oxéthylique.

Le liquide séparé par la filtration du sulfure de platine dans les trois analyses du sel platinique de brométhyl-triméthylphosphonium données plus haut, a produit par évaporation un chlorure excessivement soluble et même déliquescent. Ce sel n'a pas été soumis à l'analyse, mais je l'ai changé, au moyen de l'oxyde d'argent, en composé oxéthylique correspondant :

$$C^5H^{15}PO^2 = \left.\begin{matrix}[(C^2H^5O)(CH^3)^3P]\\ H\end{matrix}\right\} O.$$

Le liquide caustique est transformé par l'acide chlorhydrique en chlorure facilement soluble correspondant à l'hydrate ; ce chlorure, traité par le dichlorure de platine, a donné le sel platinique de triméthylphosphonium oxéthylique, qui cristallise en octaèdres comme le composé éthylique correspondant, mais qui s'en distingue par sa solubilité extraordinaire dans l'eau.

La composition de ce sel a été fixée par la détermination du platine.

$0^{gr},3383$ de sel de platine, précipité par l'acide sulfhydrique, etc., ont donné $0^{gr},1010$ de platine.

La formule

$$C^5H^{14}POPtCl^3 = [(C^2H^5O)(CH^3)^3P]Cl, PtCl^2$$

exige les valeurs suivantes :

	Théorie.		Expérience.
1 éq. de phosphonium.....	121,0	37,09	»
1 éq. de platine..........	98,7	30,26	29,86
3 éq. de chlore...........	106,5	32,65	»
éq. de sel de platine......	326,2	100,00	»

Sels d'éthylène-hexaméthyl-diphosphonium.

Dibromure. — Ce sel prend naissance lorsqu'on traite le dibromure d'éthylène par un excès de triméthylphosphine. La réaction s'accomplit rapidement à la température de l'eau bouillante. Le sel ressemble par ses propriétés au dibromure de la série éthylique. Il est excessivement soluble et n'a été obtenu qu'une seule fois en cristaux bien définis, dont on a fait l'analyse, ainsi que la détermination cristallographique. On a essayé en vain de produire une seconde fois ces cristaux bien formés.

0gr,2940 de dibromure ont donné 0,3246 de bromure d'argent, correspondant à la formule

$$C^8H^{22}P^2Br^2 = \left[(C^2H^4)'' \begin{matrix}(CH^3)^3P \\ (CH^3)^3P\end{matrix}\right]'' Br^2,$$

comme on le voit par la comparaison suivante des valeurs théoriques et expérimentales du brome :

	Théorie.		Expérience.
1 éq. de diphosphonium...	180	52,94	»
2 éq. de brome..........	160	47,06	47,00
1 éq. de dibromure.......	340	100.00	»

Voici les détails de la détermination cristallographique exécutée par M. Sella :

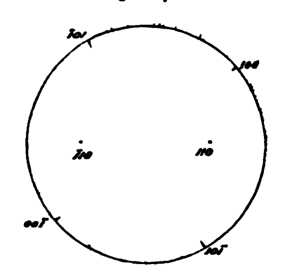
« Système monoclinique :

100, 101 = 17° 45'; 101,001 = 20°4'; 010, 111 = 57° 47'.

Formes observées :

$001, \ 110, \ \bar{1}01$ (*fig.* 64).

Fig. 64.



Angles.		Calculés.	Observés.
$110, 001$	=	58°.22′	50°.22′
$001, \bar{1}01$	=	80.52	80.50
$110, \bar{1}10$	=	83.13	83.12
$110, 101$	=	108.35	108.33

» Selon Naumann :

$$a : b : c = 1,1255 : 1 : 0,5445; \quad \gamma = 37^\circ 49'.$$

Formes observées :

$$0P, \quad \infty P, \quad P\infty.$$

» Selon Weiss :

$$a : d : c = 1 : 0,5445 : 1,1255; \quad aoc = 142^\circ 11'.$$

Formes observées :

$$\infty a : \infty b : c, \quad a : b : \infty c; \quad -a : \infty b : c.$$

» Selon Lévy :

$$MM = 83^\circ 13'; \quad MP = 121^\circ 38'; \quad b : h = 1 : 0,9884.$$

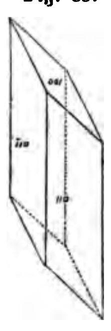
Formes observées :

P, M, a'.

Combinaisons observées :

001, 110 (*fig.* 65).

Fig. 65.



» La face $\bar{1}01$ n'a pas été directement observée, mais elle a été reconnue par le clivage. Il existe encore un autre clivage 001, aussi distinct et aussi facilement obtenu que $\bar{1}01$. »

Le dibromure de diphosphonium-éthylène-hexaméthylique, traité par l'oxyde d'argent, fournit l'hydrate correspondant

$$C^6H^{24}P^2O^2 = \left.\begin{matrix}[(C^2H^4)''(CH^3)^6P^2]'' \\ H^2\end{matrix}\right\}O^2,$$

qui forme avec les acides une série de sels ressemblant aux composés qui leur correspondent dans la série éthylique. Parmi ceux-ci, j'ai brièvement examiné le di-iodure et le sel de platine.

Di-iodure. — La base neutralisée par l'acide iodhydrique donne un sel cristallisé en aiguilles difficilement solubles, qui surpasse en beauté le composé correspondant de la série éthylique.

$0^{gr},3515$ de sel ont donné $0^{gr},3775$ de di-iodure d'argent,

ce qui conduit à la formule

$$C^8 H^{22} P^2 I^2 = \left[(C^2 H^4)'' \begin{matrix}(CH^3)^3 P \\ (CH^3)^3 P\end{matrix}\right]'' I^2,$$

qui exige :

	Théorie.		Expérience.
1 éq. de diphosphonium..	180	41,43	»
2 éq. d'iode............	254	58,57	57,92
1 éq. de di-iodure.......	434	100,00	»

Sel de platine. — C'est un précipité d'apparence amorphe qui, presque insoluble dans l'eau, se dissout avec une extrême lenteur dans l'acide chlorhydrique bouillant, et s'en sépare, par le refroidissement, en lamelles jaune d'or, très-semblables aux cristaux du diphosphonium hybride éthylène-triméthyl-triéthylique. Il renferme :

$$C^8 H^{22} P^2 Pt^2 Cl^6 = \left[(C^2 H^4)'' \begin{matrix}(CH^3)^3 P \\ (CH^3)^3 P\end{matrix}\right] Cl^2, 2 Pt Cl^2.$$

I. $0^{gr},4940$ de sel de platine, précipités par l'hydrogène sulfuré, etc., ont donné 0,1650 de platine.

II. $0^{gr},5730$ de sel de platine ont donné 0,1900 de platine.

	Théorie.		Expériences. I.	Expériences. II.
1 éq. de diphosphonium.	180,0	30,49	»	»
2 éq. de platine........	197,4	33,43	33,40	33,16
6 éq. de chlore.........	213,0	36,08	»	»
1 éq. de sel de platine....	590,4	100,00	»	»

Série des bases diatomiques mixtes.

L'examen de la relation intime qui unit le monophosphonium brométhylique aux composés éthylène-diphosphoniques, en même temps que l'établissement de la transition

facile de la série monatomique à la série diatomique, suggérait naturellement l'idée de soumettre le bromure brométhylique, formant le point de départ de ces recherches, à l'action des *monamines*, des *monarsines*, et des *monostibines*, dans l'attente qu'il se formerait des bases diatomiques contenant de l'azote, de l'arsenic et de l'antimoine, conjointement avec le phosphore, et équivalant à ce dernier pour la valeur et le caractère chimiques. On va voir par les expériences suivantes jusqu'à quel point cette attente a été réalisée.

COMPOSÉS PHOSPHAMMONIQUES.

Action de l'ammoniaque sur le bromure de brométhyl-triéthylphosphonium.

Ces deux corps, dissous dans l'alcool, agissent l'un sur l'autre à la température ordinaire, la réaction étant accusée par un dégagement de chaleur considérable. Pour assurer une transformation complète, on a fait digérer le mélange pendant une demi-heure à 100°, dans des tubes scellés. En évaporant l'alcool et l'excès d'ammoniaque, il reste une masse saline excessivement déliquescente, qui cristallise avec difficulté. Pour séparer les petites quantités d'ammoniaque qui peuvent rester sous forme de bromure d'ammonium, on a traité la solution du résidu salin par un excès d'oxyde d'argent. De cette façon, on a mis en liberté un liquide fortement alcalin, qu'on peut faire digérer au bain-marie sans décomposition, de sorte que toute trace d'ammoniaque disparaît facilement. Un examen approfondi du liquide alcalin y a démontré l'existence d'une base contenant à la fois du phosphore et de l'azote, savoir : l'hydrate de triéthylphosphammonium éthylénique,

$$C^8H^{21}PNO^2 = \left.\begin{matrix}[(C^2H^4)''(C^2H^5)^3H^3PN]'' \\ H^2\end{matrix}\right\}O^2.$$

La réaction entre le bromure de monophosphonium brométhylique et l'ammoniaque s'est donc exactement passée comme on pouvait le prévoir, d'après la manière dont s'était comporté le premier composé sous l'influence des monophosphines :

$$[(C^2H^4Br)(C^2H^5)^3P]Br + H^3N = \left[(C^2H^4)'' \begin{matrix}(C^2H^5)^3P \\ H^3N\end{matrix}\right]'' Br^2.$$

J'ai fixé la composition de la base azophosphorée par l'analyse du sel de platine et du sel d'or.

Sel de platine. — En saturant l'hydrate alcalin par l'acide chlorhydrique et ajoutant du dichlorure de platine, on obtient un précipité très-volumineux, jaune pâle, et légèrement cristallin, qui se dissout difficilement dans l'eau bouillante, ainsi que dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant. La solution acide dépose des cristaux prismatiques bien définis. La cristallisation dans l'acide chlorhydrique est nécessaire pour assurer la pureté du produit : il paraît que le précipité direct contient une substance additionnelle qui reste dissoute dans l'acide. Des échantillons de préparation différente ont donné à l'analyse les résultats suivants :

I. $0^{gr},6817$ de sel de platine ont donné $0,4220$ d'acide carbonique et $0^{gr},2256$ d'eau.

II. $0^{gr},8285$ de sel de platine ont donné $0,5195$ d'acide carbonique et $0,2890$ d'eau.

III. $0^{gr},3658$ de sel de platine, traités par l'acide sulfhydrique, etc., ont donné $0,1257$ de platine.

IV. $0^{gr},5005$ de sel de platine, traités par l'acide sulfhydrique, etc., ont donné $0,1716$ de platine.

V. $0^{gr},8835$ de sel de platine, traités de la même manière, ont donné $0,3069$ de platine.

La formule

$$C^8H^{22}PNPt^2Cl^6 = \left[(C^2H^4)'' \begin{matrix} (C^2H^5)^3P \\ H^3N \end{matrix} \right]'' Cl^2,\ 2PtCl^2$$

exige :

	Théorie.		Expériences.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C^8..	96	16,74	16,88	17,10	»	»	»
H^{22}..	22	3,84	3,67	3,87	»	»	»
P...	31	5,41	»	»	»	»	»
N...	14	2,44	»	»	»	»	»
Pt^2..	197,4	34,43	»	»	34,28	34,36	34,73
Cl^6..	213	37,14	»	»	»	»	»
	573,4	100,00					

Quelques-uns des cristaux obtenus par le refroidissement lent d'une solution bouillante dans l'acide chlorhydrique concentré ont présenté des formes assez nettes pour permettre à M. Quintino Sella de les mesurer. Il m'a communiqué la description suivante :

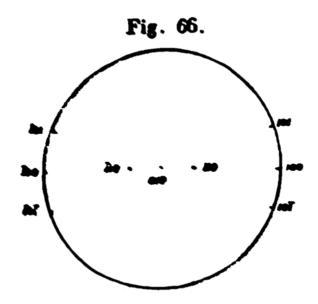
« Système trimétrique :

$$100,\ 110 = 59°50',\quad 001,\ 101 = 70°38'.$$

Formes observées :

100, 110, 101, 010 (*fig.* 66).

Fig. 66.



Angles.		Calculés.	Observés.
		° ′	° ′
100, 010	=	90. 0	89.40
100, 110	=	59 50	59.55
100, 101	=	19.22	19.27
010, 110	=	30.10	»
010, 101	=	90. 0	»
110, $\bar{1}10$	=	60.20	60.10
110, 101	=	61.42	61.37
101, $\bar{1}01$	=	38.44	38.54

» Selon Naumann :

$$a : b : c = 2,8449 : 1 : 0,5812.$$

Formes observées :

$$\infty\breve{P}\infty,\quad \infty\bar{P}\infty,\quad \infty P,\quad P\infty.$$

» Selon Weiss :

$$a : b : c = 1 : 0,5812 : 2,8449.$$

Formes observées :

$$a : \infty b : \infty c,\quad \infty a : b : \infty c,\quad a : b : \infty c,\quad a : \infty b : c.$$

» Selon Lévy :

$$MM = 119°40';\quad b : h = 1 : 2,4596.$$

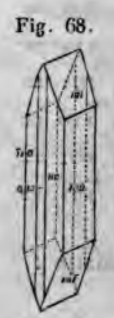
Formes observées :

g', h', M′, e'.

» Combinaisons observées :

100, 110, 101 (*fig.* 67).
100, 110, 101; 010 (*fig.* 68).

Fig. 67. Fig. 68.



» Clivage 010 imparfait.

» Les faces 101 manquent d'éclat, les autres sont brillantes. Les cristaux sont optiquement négatifs. La ligne moyenne est perpendiculaire à 100, et le plan des axes optiques est parallèle à 001. L'angle externe des axes optiques paraît être d'environ 60°. Dureté plus grande que celle du gypse. »

Sel d'or. — La solution du dichlorure obtenu en traitant par l'acide sulfhydrique le sel platinique cristallisé fournit, avec le trichlorure d'or, un précipité jaune d'or consistant en belles aiguilles difficilement solubles dans l'eau.

0gr,3845 de sel d'or, précipité par l'acide sulfhydrique, etc., ont donné 0,1800 d'or.

La formule

$$C^8H^{22}PNAu^2Cl^8 = \left[(C^2H^4)'' \begin{matrix}(C^2H^5)^3P \\ H^3N\end{matrix}\right]'' Cl^2,\ 2AuCl^3$$

exige :

	Théorie.		Expérience.
1 équiv. de phosphammonium.	163	19,38	»
2 équivalents d'or...........	394	46,85	46,81
8 équivalents de chlore.......	284	33,77	»
1 équivalent de sel d'or......	841	100,00	

L'analyse des sels platinique et aurique fixe la composition de la série des composés diatomiques de phosphammonium. J'ai préparé quelques sels simples de ce métal azophosphoré, spécialement le dichlorure, le dibromure et le di-iodure. Ils cristallisent en général bien, quoique la plupart soient plus solubles et moins stables que les sels diphosphoniques. Le diperchlorate est assez difficilement soluble, et cristallise avec facilité. Ces sels n'ont pas été soumis à l'analyse. La base libre ressemble également à l'hydrate de diphosphonium. Sa solution est puissamment alcaline et précipite les hydrates de la plupart des métaux de leurs dissolutions salines; la solution de la base peut être évaporée au bain-marie sans perdre d'ammoniaque; en ajoutant de la potasse au liquide restant, l'hydrate se sépare en gouttes huileuses qui se dissolvent de nouveau lorsqu'on les mêle avec de l'eau.

La construction particulière de ce corps m'a conduit à examiner la manière dont il se comporte sous l'influence de la chaleur. La substitution étant limitée à 5 équivalents d'hydrogène, il s'agissait de savoir si l'hydrate pouvait être distillé sous la forme d'un phosphamine de la formule

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''\\(C^2H^5)^2\\(C^2H^5)H\end{matrix}\right\}PN.$$

L'expérience a montré toutefois que la base ne peut se volatiliser sans se décomposer entièrement; le produit de la distillation ne contient plus une trace du corps primitif.

De l'ammoniaque se dégage abondamment pendant la distillation, et, à une certaine époque de l'opération, le résidu contient l'hydrate de triéthylphosphonium vinylique,

$$\left.\begin{matrix}[(C^2H^4)''(C^2H^5)^3PN]'' \\ H^2\end{matrix}\right\} O^2$$

$$= H^3N + H^2O + \left.\begin{matrix}[(C^2H^3)(C^2H^5)^3P] \\ H\end{matrix}\right\} O.$$

Je tire cette conséquence de l'analyse d'un iodure obtenu en neutralisant par l'acide iodhydrique la base mixte qui avait été chauffée pendant quelque temps. Ce sel était excessivement soluble dans l'eau et même dans l'alcool absolu; il a été précipité de ce dernier dissolvant par une addition d'éther.

0gr,4865 d'iodure ont donné 0,416 d'iodure d'argent.

La formule

$$C^8H^{18}PI = [(C^2H^3)(C^2H^5)^3P]I$$

exige les valeurs suivantes :

	Théorie.		Expérience.
1 équivalent de phosphonium..	145	53,31	»
1 équivalent d'iode..........	127	46,69	46,4
1 équivalent d'iodure........	272	100,00	

L'eau mère de ce sel a été séparée de l'excès d'argent et précipitée par le trichlorure d'or. Les aiguilles jaunes ont été analysées.

0gr,6580 de sel d'or ont donné 0,2615 = 39,68 pour 100 d'or.

La formule

$$C^8H^{18}PAuCl^4 = [(C^2H^3)(C^2H^5)^3P]Cl, AuCl^3$$

exige

$$39,24 \text{ pour } 100 \text{ d'or.}$$

La conduite du bromure bromélhylique sous l'influence de l'ammoniaque fait entrevoir une série presque illimitée de métaux diatomiques azophosphorés. Il est seulement nécessaire de remplacer dans la réaction précédente l'ammoniaque par une monamine pour obtenir un nouveau métal possédant telle composition qu'on pourrait désirer. J'ai produit quelques corps de ce genre dans le but d'établir expérimentalement l'existence d'un groupe de corps que faisait suffisamment prévoir la théorie fondée sur les observations que m'avait offertes l'étude de l'ammoniaque dans son contact avec le bromure bromélhylique.

ACTION DE LA MÉTHYLAMINE SUR LE BROMURE DE BROMÉTHYL-TRIÉTHYLPHOSPHONIUM.

Composés d'éthylène-méthyl-triéthylphosphammonium.

On observe ici la répétition de tous les phénomènes que j'ai signalés dans l'expérience avec l'ammoniaque. Les deux substances s'unissent par digestion,

$$[(C^2H^4Br)(C^2H^5)^3P]Br + (CH^3)H^2N = \left[(C^2H^4)'' \begin{matrix}(C^2H^5)^3 & P \\ (C\,H^3)H^2N & \end{matrix}\right]'' Br^2,$$

et le composé donne, par le traitement avec l'oxyde d'argent, la base caustique

$$C^9H^{26}PNO^2 = \left.\begin{matrix}[(C^2H^4)''CH^3)(C^2H^5)^3H^2PN]'' \\ H^2\end{matrix}\right\} O^2.$$

Je me suis contenté de fixer la composition de ce corps par l'analyse d'un composé platinique assez difficilement soluble et se séparant de l'eau bouillante sous la forme de magnifiques aiguilles, souvent longues d'un pouce. Je n'ai pas réussi cependant à obtenir, soit au moyen de l'eau

bouillante, soit à l'aide de l'acide chlorhydrique concentré, des cristaux capables d'être déterminés. Pour l'analyse, on a fait recristalliser le sel dans l'eau bouillante.

$0^{gr},3734$ de sel de platine, traités par l'acide sulfhydrique, etc., ont donné 0,1250 de platine.

La formule

$$C^9H^{24}PNPt^2Cl^6 = \left[(C^2H^4)'' \begin{matrix}(C^2H^5)^3 & P \\ (C\,H^3)\,H^2 & N\end{matrix}\right]'' Cl^2, 2PtCl^2$$

exige :

	Théorie.		Expérience.
1 éq. de phosphammonium.	177	30,13	»
2 éq. de platine..........	197,4	33,60	33,48
6 éq. de chlore...........	213	36,27	»
1 éq. de sel de platine......	587,4	100,00	»

ACTION DE L'ÉTHYLAMINE SUR LE BROMURE DE BROMÉTHYLTRIÉTHYLPHOSPHONIUM.

Composés d'éthylène-tétréthylphosphammonium.

Les deux corps s'unissent avec dégagement de chaleur. Les sels du nouveau phosphammonium cristallisant d'une manière remarquable, je n'ai pu résister à la tentation d'en examiner plusieurs un peu plus minutieusement.

Sel de platine. — Le produit brut de la réaction, purifié par l'oxyde d'argent et saturé par l'acide chlorhydrique, fournit, par l'addition du dichlorure de platine, un composé platinique jaune-orangé, cristallisant en aiguilles très-semblables à celles du composé méthylique décrit plus haut. Le sel, recristallisé dans l'eau bouillante, a donné à l'analyse les chiffres suivants :

I. $0^{gr},7544$ de sel de platine ont donné 0,5565 d'acide carbonique et 0,3023 d'eau.

II. $0^{gr},6056$ de sel de platine, traités par l'hydrogène sulfuré, etc., ont donné 0,1964 de platine.

La formule

$$C^{10}H^{26}PNPt^2Cl^6 = \left[(C^2H^4)''\begin{matrix}(C^2H^5)^3 & P \\ (C^2H^5)H^2N\end{matrix}\right]''Cl^2, 2PtCl^2$$

exige :

	Théorie.		Expériences. I.	II.
C^{10}.....	120	19,96	20,12	»
H^{26}.....	26	4,32	4,45	»
P......	31	5,15	»	»
N......	14	2,33	»	»
Pt^2.....	197,4	32,82	»	32,43
Cl^6.....	213	35,42	»	»
	601,4	100,00		

M. Q. Sella a déterminé la forme cristalline de ce beau sel.

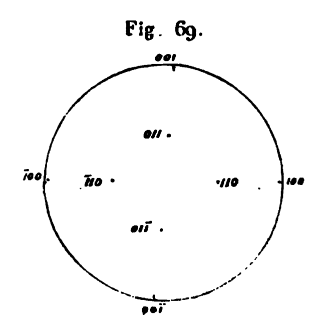
« Système monoclinique :

100, 101 = 43°35'; 101, 001 = 43°17'; 111, 010 = 55°36'.

Formes observées :

100, 001, 110, 011 (*fig.* 69).

Fig. 69.



Angles.	Calculés.	Observés.
100, 001 =	86°.52′	86°.52′
100, 110 =	44.55	45. 8
100, 011 =	87.47	87 38
001, 110 =	87.47	87.53
001, 011 =	44.46	44.47
110, $\bar{1}$10 =	90.10	90.10
110, 011 =	58.21	58. 5
110, 01$\bar{1}$ =	61.59	62.11
011, 01$\bar{1}$ =	90.29	90.29

» Selon Naumann :

$$a:b:c = 0,9945:1:1,0013; \quad \gamma = 86°52'.$$

Formes observées :

$$\infty P \infty, \quad oP, \quad \infty P, \quad P\infty.$$

» Selon Weiss :

$$a:b:c = 1:1,0013:0,9945; \quad a\alpha c = 93°8'.$$

Formes observées :

$$a:\infty b:c, \quad \infty a:\infty b:c, \quad a:b:\infty c, \quad \infty a:b:c.$$

» Selon Lévy :

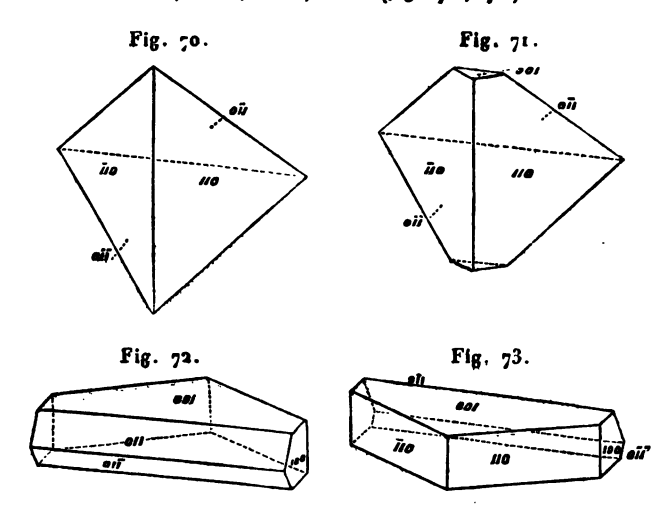
$$MM = 90°10'; \quad MP = 92°13'; \quad b:h = 1:0,7027.$$

Formes observées :

$$h', \quad P, \quad M, \quad e'.$$

» **Combinaisons observées :**

110, 011 (*fig.* 70).
110, 011, 001 (*fig.* 71).
110, 011, 001, 100 (*fig.* 72, 73).



» Les cristaux sont des hémièdres : les faces 001 et 100 ont leurs parallèles; mais, des quatre faces des formes 110 et 011, il n'y en a que deux qui aient été observées avec leurs parallèles correspondants.

» Tous les cristaux examinés présentent les faces 110, $\bar{1}10$, et les faces $0\bar{1}1$, $0\bar{1}\bar{1}$ (*fig.* 70, 71, et 73). Dans un seul cristal (*fig.* 72), les faces $\bar{1}\bar{1}0$, $1\bar{1}0$ et les faces 011, $01\bar{1}$ ont été observées. Il est évident que les cristaux (*fig* 72 et 73) sont symétriques, mais non superposables.

» Les cristaux affectent souvent l'apparence de tables triangulaires (*fig.* 72 et 73) ; quelquefois ce sont des tétraèdres (*fig.* 70), ou des tétraèdres tronqués (*fig.* 71).

» Les faces sont très-brillantes, mais souvent arrondies, de sorte qu'elles sont aptes à produire beaucoup d'images et à donner une grande différence dans les angles.

» Les angles observés, donnés dans la table ci-dessus, sont les moyennes des résultats obtenus dans la mesure de six cristaux.

» Une autre difficulté qui se présente dans la détermination de ces cristaux réside dans la petite différence des angles des zones [001] et [100]. Les résultats de l'observation sont 110, $\bar{1}10 = 90^\circ 10'$; 011, $01\bar{1} = 90^\circ 29'$; mais je ne puis affirmer que le second angle soit plus grand que le premier. Pour distinguer les deux zones, je n'avais à ma disposition qu'un seul critérium; mais était-il comparativement d'une mince valeur. Les faces désignées comme 110, $\bar{1}10$ sont en général également développées; mais dans les deux autres, $0\bar{1}1$ est beaucoup plus large que $0\bar{1}\bar{1}$, comme on le voit dans la *fig.* 73. J'ai considéré comme probable que les deux faces également développées appartenaient à la zone [001], et les faces inégalement développées à la zone [100].

» Le plan de polarisation n'est pas altéré si la lumière passe à travers les faces 001, $00\bar{1}$ et les faces 100, $\bar{1}00$ dans la direction [010].

» Couleur rouge-orangé.

» La petitesse des cristaux et la difficulté de les fixer à cause de leur forme hémiédrique m'ont empêché de trouver leurs clivages. »

Sel d'or. — Aiguilles jaune-d'or difficilement solubles, qui peuvent cristalliser de l'eau bouillante sans éprouver de décomposition.

I. $0^{gr},6325$ de sel d'or ont donné 0,3285 d'acide carbonique et 0,1788 d'eau.

II. $0^{gr},6963$ de sel d'or ont donné, après ignition, 0,3160 d'or.

Le résidu d'or a retenu avec une grande énergie une petite quantité de carbone, dont on n'a pu le séparer que par

solution dans l'eau régale, par filtration et par une nouvelle évaporation.

Les analyses conduisent à la formule

$$(C^{10}H^{26})PNAu^2Cl^8 = (C^2H^4)'' \left[\begin{matrix}(C^2H^5)^3 \; P \\ (C^2H^5)H^2N\end{matrix}\right]'' Cl^2, 2AuCl^3.$$

	Théorie.		Expériences. I.	II.
C^{10}....	120	13,81	14,16	»
H^{26}....	26	2,99	3,14	»
P.....	31	3,57	»	»
N......	14	1,61	»	»
Au^2....	394	45,34	»	45,38
Cl^8....	284	32,68	»	»
	869	100,00		

Di-iodure. — On a transformé le sel platinique recristallisé en iodure en le traitant successivement par l'acide sulfhydrique, l'oxyde d'argent, et finalement par la neutralisation au moyen de l'acide iodhydrique. Cristaux blancs, aciculaires, extrêmement solubles dans l'eau, mais non déliquescents, très-solubles aussi dans l'esprit-de-vin, difficilement solubles dans l'alcool absolu, insolubles dans l'ether. Le sel est précipité du liquide alcoolique par l'éther à l'état cristallin. L'iodure se sépare de la solution aqueuse, par addition de potasse, sous la forme de globules huileux qui se solidifient graduellement avec une structure cristalline.

L'examen des composés phosphammoniques ne pouvant être légitimement complété sans une détermination d'azote, je me suis servi de cet iodure pour le dosage de cet élément.

I. 0gr,6663 de di-iodure, séchés dans le vide sur l'acide sulfurique, ont donné 0,3335 d'ammonio-chlorure de platine.

II. 0gr,4680 de di-iodure ont donné 0,4891 d'iodure d'argent.

Par conséquent, la formule est

$$C^{10}H^{26}NPI^2 = \left[(C^2H^4)'' \begin{matrix} (C^2H^5)^3P \\ (C^2H^5)H^2N \end{matrix} \right]'' I^2.$$

	Théorie.		Expériences. I.	II.
C^{10}.....	120	26,97	»	»
H^{26}....	26	5,84	»	»
N......	14	3,14	3,14	»
P......	31	6,97	»	»
I^2......	254	57,08	»	56,48
	445	100,00		

La base caustique correspondant à l'iodure s'obtient facilement par l'oxyde d'argent. Elle présente une stabilité considérable, et sa dissolution aqueuse peut s'évaporer au bain-marie jusqu'à ce qu'elle se sépare en globules huileux. L'action de la chaleur sur ce corps pouvait encore avoir donné naissance à la formation d'un phosphamine volatil,

$$\left.\begin{matrix} (C^2H^4)'' \\ (C^2H^5)^2 \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix}\right\} PN,$$

capable de reproduire les sels dont il était dérivé. Mais, comme dans le cas du composé formé par l'union de la triéthylphosphine et de l'ammoniaque, la distillation détruit la base. La manière dont cette substance se comporte sous l'influence de la chaleur est caractéristique; l'étude de cette action ne pourra manquer de jeter une vive lumière sur la constitution de cette classe de corps. Dans des recherches ultérieures, j'espère trouver une occasion de revenir sur cette question.

La méthylamine et l'éthylamine étant des monamines primaires, j'ai, pour compléter ces observations, soumis le bromure brométhylique à l'action d'une base secondaire, savoir la diéthylamine, et finalement de quelques bases tertiaires, savoir la triméthylamine et la triéthylamine.

ACTION DE LA DIÉTHYLAMINE SUR LE BROMURE DE BROMÉTHYL-PENTÉTHYLPHOSPHAMMONIUM.

Composés d'éthylène-pentéthylphosphammonium.

La réaction ressemble à celle de l'éthylamine ; le produit qui en résulte étant traité d'une manière convenable donne un beau sel de platine, cristallisant en lames rectangulaires.

Deux déterminations de platine ont fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},4900$ de sel de platine, traités par l'acide sulfhydrique, etc., ont donné 0,1557 de platine.

II. $0^{gr},6280$ de sel de platine, analysés de la même manière, ont donné 0,1990 de platine.

Ces chiffres correspondent à la formule

$$C^{12}H^{34}PNPt^2Cl^6 = \left[(C^2H^4)'' \begin{matrix} (C^2H^5)^3 & P \\ (C^2H^5)^2HN \end{matrix}\right]'' Cl^2,\ 2PtCl^2.$$

	Théorie.		Expériences. I.	Expériences. II.
1 éq. de phosphammonium.	219,0	34,79	»	»
2 éq. de platine...........	197,4	31,37	31,77	31,68
6 éq. de chlore...........	213,0	33,84	»	»
1 éq. de sel de platine....	629,4	100,00		

ACTION DE LA TRIMÉTHYLAMINE SUR LE BROMURE DE BROMÉTHYL-TRIÉTHYLPHOSPHONIUM.

Composés d'éthylène-triméthyl-triéthylphosphammonium.

En ce qui concerne la préparation et les propriétés de ces corps, je puis m'en rapporter aux précédents paragraphes. Il faut seulement mentionner l'analyse du sel de platine, qui cristallise en belles aiguilles.

I. $0^{gr},4758$ de sel de platine ont donné 0,3715 d'acide carbonique et 0,1907 d'eau.

II. $0^{gr},7485$ de sel de platine, fondus avec du carbonate de sodium, etc., ont donné 0,2415 de platine et 1,0580 de chlorure d'argent.

La formule

$$C^{11}H^{28}PNPt^{2}Cl^{6} = \left[(C^{2}H^{4})'' \begin{matrix}(C^{2}H^{5})^{3}P \\ (CH^{3})^{3}N\end{matrix}\right]'' Cl^{2},\ 2PtCl^{2}$$

exige :

	Théorie.		Expériences.	
			I.	II.
C^{11}.....	132	21,45	21,29	»
H^{28}....	28	4,55	4,45	»
P......	31	5,04	»	»
N......	14	2,27	»	»
Pt^{2}.....	197,4	32,08	»	32,26
Cl^{6}.....	213	34,61	»	34,96
	615,4	100,00		

L'examen de ce composé m'a conduit à une expérience que je mentionnerai brièvement. L'action de la triméthylamine sur le dibromure d'éthylène donne naissance à la formation d'un sel magnifiquement cristallisé : le bromure de brométhyl-triméthylammonium, dont j'ai esquissé l'his-

toire dans les *Proceedings of the Royal Society* (1). J'étais curieux de m'assurer si le dibromure engendré par l'union de la *triméthylamine* avec le bromure de bromé-thyl-*triéthyl-phosphonium* pouvait être également produit en soumettant le bromure de brométhyl-*triméthylammonium* à l'action de la *triéthylphosphine* :

$$[(C^2H^4Br)(C^2H^5)^3P]Br + (CH^3)^3N$$
$$= [(C^2H^4Br)(CH^3)^3N]Br + (C^2H^5)^3P$$
$$= \left[(C^2H^4)'' \begin{matrix}(C^2H^5)^3P \\ (CH^3)^3N\end{matrix}\right]'' Br^2.$$

Le bromure de triméthylammonium brométhylique est attaqué très-facilement par la triéthylphosphine, mais le changement qui se manifeste est tout autre que je ne m'y attendais. J'ai l'intention de revenir, dans une autre communication, sur les produits de cette réaction.

Avant d'abandonner l'histoire des composés phosphammoniques, je dois faire mention d'une réaction toute spéciale que présente le bromure brométhylique. En traitant ce composé par la triéthylamine au lieu de la triméthylamine, je devais certes m'attendre à une répétition du phénomène si souvent remarqué; j'ai donc été surpris de trouver que ces substances, quoique agissant avec beaucoup d'énergie, ne donnent aucunement naissance au composé phosphammonique attendu. Ce résultat imprévu m'a engagé à examiner cette réaction plusieurs fois et avec un soin tout particulier. Le résultat a toujours été le même. Par l'évaporation du produit alcoolique de la réaction, et par le traitement de la solution concentrée au moyen de l'oxyde d'argent, j'ai constaté l'existence d'un résidu puissamment alcalin, même après l'expulsion de la triéthylamine, dont des quantités considérables avaient été mises en

(1) *Proceedings of the Royal Society*, vol. IX, p. 293.

liberté. Ce résidu alcalin, saturé par l'acide chlorhydrique, a donné par l'addition du dichlorure de platine les beaux octaèdres du sel de platine du triéthylphosphonium oxéthylique, dont on a déterminé l'identité par l'analyse. L'échantillon employé dans l'analyse IV, dont il a été question dans la description du sel de platine oxéthylique, avait été préparé par l'action de la triéthylamine sur le bromure brométhylique :

$$[(C^2H^4Br)(C^2H^5)^3P]Br + (C^2H^5)^3N + H^2O$$
$$= [(C^2H^5O)(C^2H^5)^3P]Br + [(C^2H^5)^3HN]Br.$$

Il faut faire intervenir dans cette équation l'action de l'eau, qui avait évidemment été fournie par l'alcool imparfaitement déshydraté dont on avait fait usage dans les expériences. A l'état anhydre, le bromure brométhylique et la triéthylamine agissent à peine à 100°; entre 120 et 130° on observe une réaction. Les produits qui se forment dans cette circonstance n'ont été jusqu'ici qu'incomplétement examinés; néanmoins je puis affirmer dès à présent que je n'y ai constaté la présence d'aucun composé phosphammonique. Il n'est pas douteux que la réaction ne donne lieu à la formation du bromure de vinyltriéthylphosphonium,

$$[(C^2H^4Br)(C^2H^5)^3P]Br + (C^2H^5)^3N$$
$$= [(C^2H^3)(C^2H^5)^3P]Br + [(C^2H^5)^3HN]Br.$$

Expérimentalement, la question reste indécise.

L'élégance et la précision avec lesquelles le bromure brométhylique fixe les éléments de l'ammoniaque et des monamines suggéraient naturellement l'idée d'examiner la manière d'être de ce corps sous l'influence des diamines et des triamines. Qu'il me suffise de dire pour le moment

que ces substances attaquent le bromure avec la plus grande énergie, en donnant naissance à un nombre presque illimité de bases polyatomiques d'un ordre plus élevé, dont la constitution, quoique compliquée, peut être tracée d'avance par l'expérience acquise en étudiant les formes plus simples de la réaction.

Composés phospharsoniques.

Il n'y avait aucune nécessité d'entrer dans un examen détaillé de cette classe de composés. Je me suis en effet contenté d'établir par quelques chiffres caractéristiques l'existence du groupe phospharsonique.

ACTION DE LA TRIÉTHYLARSINE SUR LE BROMURE DE BROMÉTHYL-TRIÉTHYLPHOSPHONIUM.

En faisant digérer les deux substances dans des tubes scellés, on observe les phénomènes ordinaires. La masse saline qui se forme donne, au moyen du traitement *à froid* par l'oxyde d'argent, une solution fortement alcaline, renfermant le dihydrate d'éthylène-hexéthylphospharsonium,

$$C^{14}H^{36}PAsO^2 = \left.\begin{matrix}[(C^2H^4)''(C^2H^5)^6PAs]'' \\ H^2\end{matrix}\right\} O^2.$$

Il est donc évident que la base arséniée imite la triéthylphosphine dans sa conduite avec le bromure bromélhylique. Les deux substances se combinent simplement pour former le dibromure de phospharsonium.

La solution alcaline de l'hydrate de phospharsonium présente les caractères de cette classe de bases; je puis donc m'en rapporter à la description détaillée que j'ai donnée de l'hydrate de diphosphonium. Les composés salins ressemblent aussi à ceux du diphosphonium. Le dichlorure et le di-iodure ont été obtenus en belles aiguilles cristallines, manifestant une tendance marquée à former des sels dou-

bles bien cristallisés. J'ai préparé les combinaisons du dichlorure avec le chlorure d'étain, le bromure de zinc, le trichlorure d'or, et enfin avec le dichlorure de platine. Ce dernier composé a été analysé pour fixer la composition de la série.

Sel de platine. — Le produit de la réaction de la triéthylarsine sur le bromure brométhylique est traité *à froid* par l'oxyde d'argent, saturé par l'acide chlorhydrique et précipité par le dichlorure de platine. Il se forme un précipité jaune pâle, amorphe, et d'une apparence diphosphonique des plus marquées. Il est presque insoluble dans l'eau, mais se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré bouillant. La solution chlorhydrique dépose, par le refroidissement, de beaux prismes rouge-orangé, ressemblant aux cristaux du sel de platine diphosphonique correspondant.

I. $0^{gr},4668$ de sel de platine ont donné $0,3914$ d'acide carbonique et $0,2003$ d'eau.

II. $0^{gr},4585$ de sel de platine fondus avec le carbonate de sodium ont donné $0,5460$ de chlorure d'argent.

Le platine séparé dans cette expérience a été souillé par l'arsenic.

La formule

$$C^{14}H^{34}PAsPt^2Cl^6 = \left[(C^2H^4)'' \begin{matrix}(C^2H^5)^3P \\ (C^2H^5)^3As\end{matrix}\right]'' Cl^2, 2PtCl^2$$

exige :

	Théorie.		Expériences.	
			I.	II.
C^{14}	168	23,38	22,87	»
H^{34}	34	4,73	4,77	»
P	31	4,32	»	»
As	75	10,44	»	»
Pt^2	197,4	27,48	»	»
Cl^6	213	29,65	»	29,46
	718,4	100,00		

M. Quintino Sella a examiné les cristaux du sel platinique de phospharsonium. Voici les résultats de ses observations :

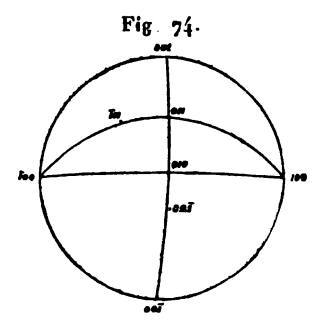
« Système triclinique :

$100, 010 = 81°52'$; $100, 001 = 88°14'$;
$010, 001 = 89°9$; $100, \bar{1}11 = 120°18'$;
$010, \bar{1}11 = 64°4$.

Formes observées :

$100, 001, 010, 011, \bar{1}11, 02\bar{1}$ (*fig.* 74).

Fig. 74.



Angles	Calculés.	Observés.
	° '	° '
100, 010 =	81.52	81 52
100, 001 =	88.14	88.14
100, 011 =	83.48	83 52
$100, 02\bar{1}$ =	84 14	»
$100, \bar{1}11$ =	120.18	120.18
010, 001 =	89. 9	89. 9
010, 011 =	53. 3	»
$010, 02\bar{1}$ =	34.25	34.28
$010, \bar{1}11$ =	64. 4	63.53
001, 011 =	36. 6	»
$001, 02\bar{1}$ =	123.34	123.38

Angles.	Calculés.	Observés.
	° ′	° ′
$01\bar{1}, \bar{1}11 =$	46.54	46.37
$011, 02\bar{1} =$	87.29	»
$011, \bar{1}11 =$	36.30	»
$02\bar{1}, \bar{1}11 =$	91.15	»

» Selon Naumann :

$$a:b:c = 0,8533:1,1689:1;\quad \alpha = 81^\circ 53';$$
$$\beta = 88^\circ 20';\quad \gamma = 90^\circ 36'.$$

Formes observées :

$$\infty \bar{P} \infty,\ \infty \breve{P} \infty,\ P,\ \breve{P}' \infty,\ 2\breve{P}_1 \infty,\ P'.$$

» Selon Weiss :

$$a:b:c = 1:1,1689:0,8533;\quad aob = 98^\circ 7';\quad boc = 90^\circ 36';$$
$$coa = 91^\circ 40'.$$

Formes observées :

$$a:\infty b:\infty c;\ \infty a:b:\infty c;\ \infty a:\infty b:c;\ \infty a:b:c;$$
$$-a:b:c;\ \infty a:b:-2c.$$

» Selon Lévy :

$$MT = 98^\circ 8';\quad TP = 91^\circ 46';\quad PM = 90^\circ 51'.$$
$$H:F:D = 0,8533:1,1689:1.$$

Formes observées :

$$M,\ T,\ P,\ d',\ e',\ c^{\frac{1}{2}}.$$

» Combinaisons :

100, 010, 001 (*fig.* 75).
100, 010, 001; $\bar{1}11$ (*fig.* 76).
100, 010, 001; $\bar{1}11$. $02\bar{1}$,
100, 010, 001; $\bar{1}11$, $02\bar{1}$, 011 (*fig.* 77).

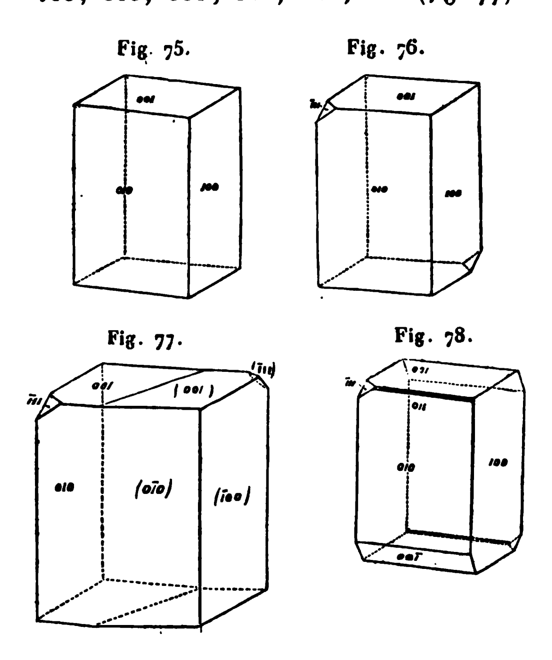


Fig. 75. Fig. 76. Fig. 77. Fig. 78.

» Clivages 100 et 001 : distincts et faciles à obtenir. On observe quelquefois dans les cristaux, pendant la mesure, des clivages qui s'opèrent probablement sous l'influence de la chaleur émanée de la face, qui doit être approchée beaucoup en raison de la petitesse des cristaux.

» Cristaux hémitropiques avec l'axe d'hémitropie [001] (*fig.* 78). Il était possible de vérifier par la mesure que l'axe d'hémitropie est réellement [001], et non pas une ligne perpendiculaire à une des faces du cristal. »

Les composés phospharsoniques, et plus spécialement

l'hydrate de la série, sont beaucoup moins stables que les termes correspondants de la série diphosphonique.

Si l'on soumet à l'*ébullition* le produit de l'action de la triéthylarsine sur le bromure du monophosphonium brométhylique avec l'oxyde d'argent, au lieu de le traiter à froid, on n'obtient aucune trace du composé phospharsonique. La solution caustique qui prend naissance étant saturée par l'acide chlorhydrique et précipitée par le dichlorure de platine, a fourni des cristaux octaédriques du sel de triéthylphosphonium oxéthylique. La nature de cette transformation se manifeste surtout clairement lorsqu'on soumet à l'ébullition la dissolution de l'hydrate de phospharsonium préparée à froid et séparée de l'oxyde d'argent par la filtration. Le liquide clair se trouble immédiatement par la séparation de la triéthylarsine, qu'on reconnaît, en outre, à son odeur caractéristique; la solution contient alors de l'hydrate de triéthylphosphonium:

$$\left.\begin{matrix}[(C^2H^4)''(C^2H^5)^6PAs]'' \\ H^2\end{matrix}\right\}O^2 = (C^2H^5)^3As + \left.\begin{matrix}[(C^2H^5O)(C^2H^5)^3P] \\ H\end{matrix}\right\}O.$$

Lorsque le dibromure est soumis à l'ébullition avec l'oxyde d'argent, on observe la formation d'un beau miroir qui tapisse les parois du vase, lequel provient évidemment d'une oxydation partielle de la triéthylarsine mise en liberté.

Quelques expériences ont été faites pour produire un composé diatomique contenant du phosphore et de l'antimoine. Je m'attendais à former ce corps, le dibromure d'un phosphostibonium par l'action de la triéthylstibine sur le bromure brométhylique, si souvent mentionné dans ce Mémoire. Les deux corps réagissent l'un sur l'autre, mais seulement après une digestion prolongée à une tempéra-

ture assez haute. Le produit de la réaction est complexe; on observe la formation d'un sel platinique difficilement soluble et d'apparence diatomique, qui ne se produit qu'en proportion comparativement très-minime. J'ai modifié à plusieurs reprises la réaction, et analysé les produits sous la forme de sels platiniques : je ne mentionnerai pas le détail de ces expériences, puisqu'elles n'ont pas permis de trancher les difficultés de la réaction.

Quelques expériences sur la manière d'être du dibromure d'éthylène avec la triéthylarsine ont mieux réussi. La réaction entre ces deux corps avait été choisie comme sujet de recherches par M. W. Valentin, qui m'a prêté assistance dans le commencement de ce travail. Des circonstances particulières ont empêché M. Valentin de mettre son projet à exécution; je dois donc prendre sur moi la responsabilité de l'énonciation des faits que je vais rapporter. Les résultats obtenus dans l'examen des composés arséniés ne se rattachent pas d'une manière nécessaire à l'étude des bases phosphorées; qu'il me soit permis toutefois de joindre ici leur exposition à la description de la réaction correspondante dans la série du phosphore.

COMPOSÉS MONARSONIQUES.

Action du dibromure d'éthylène sur la triéthylarsine.

L'expérience acquise par l'étude des corps phosphorés m'a permis d'établir la nature de cette réaction par un nombre comparativement petit de déterminations de platine.

Bromure de brométhyl-triéthylarsonium.— Pour éviter, autant que possible, la formation du second produit, on a mis en digestion, dans des tubes scellés à la lampe, un mélange de triéthylarsine et d'un grand excès de dibromure, la température ne dépassant pas 50° centigrades. Malgré cette basse température, les tubes renfermaient invariablement

du gaz comprimé. Le produit de la réaction a été traité par l'eau, qui a séparé un bromure soluble de la partie du composé éthylénique qui n'avait pas réagi. L'évaporation a produit un beau bromure qui, étant considérablement soluble dans l'eau bouillante, et faiblement soluble dans l'alcool froid, pouvait être facilement recristallisé de l'alcool absolu et même de l'alcool ordinaire. La grande solubilité de cette substance dans l'eau ne permet pas de l'obtenir sous forme de cristaux bien définis d'une solution aqueuse.

Comme on pouvait s'y attendre, l'analyse a fait reconnaître ce sel comme l'analogue du sel de triéthylphosphonium brométhylique. Il renferme

$$C^8 H^{19} As Br^2 = [(C^2 H^4 Br)(C^2 H^5)^3 As] Br.$$

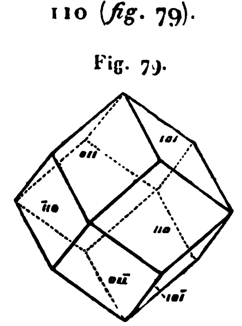
Le bromure brométhyl-triéthylarsonium, dont la composition est suffisamment établie par l'analyse du sel de platine correspondant (voir plus bas), peut s'obtenir en beaux cristaux. Leur forme, le dodécaèdre rhombique, est identique à celle du composé correspondant de brométhyl-triéthylphosphonium, auquel ils ressemblent dans leur apparence générale. J'extrais les résultats suivants de l'examen de M. Q. Sella :

« Système monométrique.

» Formes observées :

110 (*fig.* 79).

Fig. 79.



Angles.	Calculés.	Observés.
	° ′	° ′
110, $\bar{1}$10 =	90.0	90. 3
110, 101 =	60.0	60. 0
110, 01$\bar{1}$ —	60.0	60. 8

» Aucune influence sur la lumière polarisée. »

Sel de platine. — La solution du sel précédent, transformée par le chlorure d'argent en chlorure correspondant, donne avec le dichlorure de platine de belles aiguilles d'un sel double, difficilement soluble dans l'eau froide et même bouillante.

I. $0^{gr},9695$ de sel, traités par l'hydrogène sulfuré, etc., ont donné 0,2040 de platine.

II. $1^{gr},2175$ de sel d'une nouvelle préparation, analysés de la même manière, ont donné 0,2545 de platine.

La formule

$$C^8H^{19}BrAsPtCl^3 = [(C^2H^4Br)(C^2H^5)^3As]Cl, PtCl^2$$

exige les valeurs suivantes :

	Théorie.		Expériences. I.	II.	III.
1 éq. d'arsonium.....	270,0	56,82	»	»	»
1 éq. de platine......	98,7	20,77	21,04	20,90	21,18
3 éq. de chlore......	106,5	22,41	»	»	»
1 éq. de sel de platine	475,2	100,00			

Composés de vinyl-triéthylarsonium.

Le bromure de brométhyl-triéthylarsonium, comme le composé phosphoré correspondant, perd son brome latent sous l'influence de l'oxyde d'argent. Si la solution du bromure est précipitée par un excès de nitrate d'argent, la moi-

tié du brome se sépare sous la forme de bromure d'argent; le liquide filtré donne, par l'addition de l'ammoniaque, l'autre moitié du brome, sous forme d'un épais précipité. Cependant la réaction diffère de celle qui a été observée dans la série phosphorique. Ainsi qu'on l'a déjà fait remarquer dans une partie antérieure de ces recherches, le bromure de phosphonium brométhylique est presque invariablement changé en corps oxéthylique, sa transformation en composé vinylique étant tout à fait exceptionnelle. Le bromure d'arsonium brométhylique, d'autre part, donne, en principe, le corps vinylique de la série, la formation d'un composé oxéthylique n'ayant lieu que dans des circonstances particulières, et tellement rares, en effet, qu'il reste quelque doute sur l'existence de ce terme de la série. Le bromure d'arsonium brométhylique, traité par un excès d'oxyde d'argent, fournit une solution fortement alcaline dont la nature a été déterminée par l'analyse du sel platinique correspondant. Transformée en chlorure et précipitée par le dichlorure de platine, cette solution a produit de beaux octaèdres assez solubles.

I. $0^{gr},6312$ de sel de platine, traités par l'hydrogène sulfuré, etc., ont donné 0,1570 de platine.

II. $0^{gr},6338$ de sel de platine, analysés de la même manière, ont donné 0,1571 de platine.

III. $0^{gr},4345$ de sel de platine ont donné 0,1093 de platine.

IV. $0^{gr},4135$ de sel de platine ont donné 0,1025 et 0,4525 de chlorure d'argent.

V. $0^{gr},3370$ de sel de platine ont donné 0,0843 de platine.

Ces nombres conduisent au sel platinique, d'un composé de vinyl-triéthylarsonium.

La formule

$$C^8 H^{18} As Pt Cl^3 = [(C^2 H^3)(C^2 H^5)^3 As] Cl Pt Cl^2$$

exige les valeurs suivantes :

	Théorie.		Expériences.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
1 q. d'arsonium....	189,0	47,94	»	»	»	»	»
1 q. de platine . . .	98,7	25,05	24,87	24,79	25,15	24,78	25,02
3 q. de chlore....	106,5	27,01	»	»	»	27,07	»
1 q. de sel de platine.	394,2	100,00					

Les analyses I et II ont été faites avec le même échantillon ; l'analyse III, avec un sel obtenu par une nouvelle préparation ; l'analyse IV, avec un sel provenant de la précipitation du chlorure resté après la séparation du platine, sous forme de sulfure, dans l'analyse précédente. Pour les trois premières expériences, on a doucement chauffé avec l'oxyde d'argent la solution du composé d'arsonium brométhylique ; pour l'expérience V, la digestion s'est opérée à froid.

Sel d'or. — Le chlorure obtenu dans l'analyse des sels platiniques donne avec le trichlorure d'or un précipité jaune difficilement soluble, légèrement cristallin.

0^{gr}, 5574 de sel d'or, précipités par l'hydrogène sulfuré, etc., ont donné 0,2095 = 37,58 pour 100 d'or.

La formule

$$C^8H^{18}As\,Au\,Cl^4 = [(C^2H^3)(C^2H^5)^3As]Cl,\ Au\,Cl^3$$

exige

37,31 pour 100.

Les nombres ci-dessus prouvent que la transformation du composé brométhylique s'opère d'après l'équation suivante :

$$[(C^2H^4Br)(C^2H^5)^3As]Br + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O$$
$$= 2\,Ag\,Br + \left.\begin{matrix}(C^2H^3)(C^2H^5)^3As)\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Sel d'or. — Le dichlorure obtenu en séparant le platine dans les deux analyses précédentes, au moyen de l'hydrogène sulfuré, a été précipité par le trichlorure d'or. Précipité jaune faiblement cristallin, soluble dans l'acide chlorhydrique, dont il se sépare en lames d'un jaune d'or.

$0^{gr},5859$ du sel, traités par l'hydrogène sulfuré, etc., ont donné 0,2220 d'or.

La formule

$$C^{14}H^{34}As^2Au^2Cl^8 = \left[(C^2H^4)''\begin{matrix}(C^2H^5)^3As \\ (C^2H^5)^3As\end{matrix}\right]Cl^2, 2AuCl^3$$

exige :

	Théorie.		Expérience.
1 équivalent de diarsonium....	352	34,18	»
2 équivalents d'or............	394	38,25	37,89
8 équivalents de chlore........	284	27,57	»
1 équivalent de sel d'or........	1030	100,00	

Composés arsammoniques.

Comme on pouvait s'y attendre, le bromure de triéthylarsonium bromethylique est capable de fixer l'ammoniaque et les monamines, donnant lieu à la formation d'une série de composés non moins nombreux que les corps mentionnés dans la série phosphammonique. Je me suis contenté d'étudier l'action de l'ammoniaque sur le bromure.

Dibromure d'éthylène-triéthylarsammonium. — Réaction complète en deux heures à 100°.

Le produit contient le bromure

$$C^8H^{22}AsNBr^2 = \left[(C^2H^4)''\begin{matrix}(C^2H^5)^3As \\ H^3\quad N\end{matrix}\right]''Br^2,$$

qui a été transformé, au moyen de l'oxyde d'argent, en

—ase caustique stable

$$C^8H^{24}AsNO^2 = \left.\begin{matrix}[(C^2H^4)''(C^2H^5)^3H^3AsN]'' \\ H^2\end{matrix}\right\} O^2,$$

ont la composition a été déterminée par l'analyse des sels latinique et aurique.

Sel de platine. — Aiguilles difficilement solubles dans eau bouillante, solubles dans l'acide chlorhydrique concentré, d'où se déposent des cristaux bien formés.

0gr,4650 de sel de platine, traités par l'hydrogène sulfuré, ont onné 0,1475 de platine.

La formule

$$C^8H^{22}AsNPt^2Cl^6 = \left[(C^2H^4)''\begin{matrix}(C^2H^5)^3As \\ H^3\quad N\end{matrix}\right]''Cl^2, 2PtCl^2$$

xige :

	Théorie.		Expérience.
1 équival. d'arsammonium..	207,0	33,53	»
2 équival. de platine.......	197,4	31,97	31,72
6 équival. de chlore.......	213,0	34,50	»
1 équival. de sel de platine..	617,4	100,00	

Sel d'or. — Composé jaune précipité du dichlorure obtenu dans la détermination platinique précédente, en ajoutant une solution de trichlorure d'or. Soluble dans l'acide chlorhydrique, et se déposant de cette solution en lames jaune d'or.

0gr,3505 de sel d'or, traités par l'hydrogène sulfuré, etc., ont donné 0,1550 d'or.

Les valeurs correspondant à la formule

$$C^8H^{22}AsNAu^2Cl^8 = \left[(C^2H^4)''\begin{matrix}(C^2H^5)^3As \\ H^3\quad N\end{matrix}\right]''Cl^2, 2AuCl^3$$

sont :

	Théorie.		Expérience.
1 équiv. d'ammonium	207	23,39	»
2 équiv. d'or	394	42,52	44,22
8 équiv. de chlore..........	284	32,09	»
1 équiv. de sel d'or.	885	100,00	

J'ai pareillement fait agir le dibromure d'éthylène sur la triéthylstibine. La réaction est lente et exige une digestion prolongée à des températures supérieures à celle de l'eau bouillante. Les tubes contiennent invariablement beaucoup de gaz, et le produit de la réaction a été reconnu comme un mélange complexe formé de plusieurs composés, la plupart secondaires, qui ne m'a nullement invité à m'engager dans un examen plus détaillé. Je ne mentionnerai pas les déterminations de platine et de chlore qui ont été faites, puisqu'elles n'admettent aucune interprétation simple.

Dans les expériences sur les bases arséniées, j'ai été aidé d'une manière habile par mon neveu, M. P.-W. Hofmann, à qui j'exprime mes remercîments pour son active coopération dans cette partie de mes recherches.

Les expériences exécutées dans la série éthylénique établissent assez clairement la nature des bases diatomiques et leur relation avec les composés monatomiques. J'ai travaillé avec une sorte de prédilection dans cette série, en raison de l'accessibilité de ce corps et de la facilité qui le distingue de produire des réactions nettes, se prêtant ainsi d'une manière heureuse au débrouillement des réactions les

plus compliquées. On ne pouvait douter que les phénomènes observés dans la série éthylénique ne fussent aussi reproduits dans d'autres séries homologues. Mais comme on avait acquis une connaissance générale de la nature de ce groupe de corps, par les observations rappelées dans le précédent paragraphe, il me parut à peine nécessaire de corroborer les résultats déjà obtenus par beaucoup d'autres expériences, qui n'eussent été plus ou moins que des répétitions de la première. Cependant j'ai, dans certains cas, également attiré d'autres groupes dans le cercle de mes observations. Je vais communiquer brièvement quelques-uns des résultats fragmentaires auxquels je suis arrivé.

Groupe méthylénique.

J'ai mentionné ailleurs (1) une expérience que j'avais faite dans l'espérance de transformer l'iodoforme en iodure de carbone, lequel toutefois n'avait donné que le di-iodure de méthylène, découvert peu de temps auparavant par M. Boutlerow. Comme j'avais encore à ma disposition une quantité considérable de cet intéressant composé, j'ai saisi l'occasion d'examiner plus particulièrement sa manière d'être avec la triéthylphosphine et les ammoniaques en général.

Les dérivés méthyléniques des bases phosphorées seront plus convenablement examinés en traitant de l'action du chloroforme et du tétrachlorure de carbone sur la triéthylphosphine, que je dois étudier dans un chapitre spécial. Je me contenterai de faire remarquer ici que j'ai réussi à produire plusieurs des bases appartenant au groupe méthylénique. Les membres de cette série présentent quelques particularités qui les distinguent d'une manière tranchée des composés éthyléniques correspondants.

---

(1) *Journal of the Chemical Society*, vol. XIII, p. 65.

Groupes propyléniques et amyléniques.

Les expériences dans les groupes propyléniques et amyléniques ont été faites presque au commencement de ces recherches, à une époque où la réaction entre la triéthylphosphine et le dibromure d'éthylène n'avait pas encore été suffisamment éclaircie. L'aplanissement des difficultés dans la série éthylénique a naturellement refroidi mon intérêt, relativement aux réactions correspondantes des séries propyléniques et amyléniques ; c'est pourquoi cette partie de mes recherches est demeurée inachevée.

La triéthylphosphine est attaquée brusquement par les dibromures propyléniques et amyléniques ; cependant les réactions ne présentent pas à beaucoup près la simplicité et la netteté qui caractérisent celles qu'on observe dans la série éthylénique. Même dans le composé propylénique, préparé soit par l'alcool amylique, soit par l'iodure d'allyle, nous regrettons l'absence des caractères si bien définis du corps éthylénique correspondant ; celle-ci se fait beaucoup plus sentir dans la série butylénique et surtout dans la série amylénique.

Soumise à l'action des dibromures de propylène et d'amylène, la triéthylphosphine paraît subir simultanément deux différentes transformations ; les substances formées étant en partie, et peut-être principalement, des produits indirects. Les composés diphosphoniques de la série du propylène et de l'amylène sont moins stables que les diphosphoniums éthyléniques ; ils sont, par conséquent, même lorsqu'on opère à la température ordinaire, toujours mélangés avec les produits de décomposition qui se forment dans le groupe éthylénique seulement sous l'influence prolongée de hautes températures. En tout cas, ces dibromures abandonnent les éléments de l'acide bromhydrique, de façon qu'en général on a à éliminer une quantité très-petite des produits

chés d'une masse inutile de bromure de triéthylphosphonium. Par conséquent, les méthodes ordinaires de séparation ne suffisent plus, et nous sommes forcés d'avoir recours au traitement par la baryte, l'examen réel des produits ne commençant qu'après que la base phosphorée, mise en liberté, a été enlevée par l'éther, et le bromure de baryum séparé au moyen de l'oxyde d'argent et de l'acide carbonique. On obtient par ce traitement de beaux iodures ainsi que des sels platiniques qui n'ont été cependant qu'imparfaitement examinés jusqu'ici.

Groupe phénylénique.

Malheureusement toutes mes expériences sont demeurées sans résultat. J'avais espéré trouver dans la triéthylphosphine une transition entre les séries phénylique et phénylénique, mais mon attente ne s'est pas réalisée. L'analogie entre les sels de triéthylphosphonium brométhylique et de l'ammonium bromophénylique

$$[(C^2H^4Br)\ (C^2H^5)^3P]Br,$$
$$[(C^6H^4Br)\qquad H^3\ N]Br,$$

est évidente, et il restait à voir si la triéthylphosphine attaquerait les sels de bromophénylammonium selon l'équation

$$[(C^6H^4Br)H^3N]Br + (C^2H^5)^3P = \left[(C^6H^4)'' \begin{matrix}(C^2H^5)^3P]\\ H^3\ N]\end{matrix}\right]'' Br^2.$$

Mais le mélange des deux corps n'a pas éprouvé d'altération, même après avoir été chauffé pendant quelque temps à 160°. Je n'ai pas obtenu de résultats plus satisfaisants en substituant à la bromophénylamine la base iodée correspondante. Un mélange de triéthylphosphine et d'iodophénylamine qui avait été maintenu pendant un jour à 160°, a donné, lorsqu'on a ouvert le tube, une quantité appréciable

d'iode, ... aissable au moyen des sels d'argent; mais la décompo... n'a pas été complète. De l'acide iodhydrique a séparé du ... élange un iodure en longues aiguilles, qui fut recon... alyse (1) pour de l'iodure d'iodophénylammoni... s les produits de transformation de la base phosp... n'ai pas réussi à reconnaître les simples relations ... par la théorie.

Groupe benzylénique.

Pour conclure, je mentio... i quelques expériences sur la réaction mutuelle ent... triéthylphosphine et le dichlorure de benzylène. Q... soit permis de désigner sous ce nom le composé produ... r l'action du pentachlorure de phosphore sur ... mandes amères dont on doit la découverte à M. Cahours.

A la température ordinaire, et même à 100°, les deux composés n'agissent que lentement l'un sur l'autre; entre 120° et 130° cependant, particulièrement en présence de l'alcool, le changement s'opère facilement. La masse cristalline qui en résulte, comme celle obtenue dans les expériences correspondantes des séries propyléniques et amyléniques, consiste surtout en chlorure de triéthylphosphonium. Après que la base phosphorée a été séparée aussi complétement que possible de la solution des cristaux, au moyen du traitement successif par la baryte, l'oxyde d'argent et l'acide carbonique, il est resté un liquide fortement

(1) 0gr,2634 d'iodure, précipités par le nitrate d'argent, ont donné 0,1778 d'iodure d'argent = 36,48 pour 100.

L'iodure d'iodophénylammonium,

$$[(C^6H^4I)H^3N]I,$$

contient 36,60 pour 100 d'iode, précipitable par le nitrate d'argent.

alcalin dont j'ai essayé de déterminer la nature par la préparation de l'iodure et du sel platinique. Le liquide, saturé par l'acide chlorhydrique, a donné un chlorure bien cristallisé qui toutefois est si soluble et si déliquescent, qu'aucun résultat constant n'a pu être obtenu de son analyse. D'un autre côté, le sel de platine, légèrement soluble, qui est précipité en lamelles en traitant la solution du chlorure par le dichlorure platinique, et qui peut être recristallisé dans l'eau bouillante, sans altération, a donné des résultats s'accordant entre eux, quoique les produits de différentes préparations aient été soumis à l'analyse.

I. $0^{gr},5979$ de sel de platine ont donné 0,8166 d'acide carbonique et 0,2863 d'eau.

II. $0^{gr},4580$ de sel de platine ont donné 0,6290 d'acide carbonique et 0,2212 d'eau.

III. $0^{gr},2413$ de sel de platine ont donné 0,3310 d'acide carbonique et 0,1160 d'eau.

IV. $0^{gr},6955$ de sel de platine, décomposés par l'acide sulfhydrique, etc., ont donné 0,1670 de platine.

V. $0^{gr},7594$ de sel de platine, fondus avec du carbonate de sodium, etc., ont donné 0,1810 de platine et 0,7875 de chlorure d'argent.

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^{13}H^{22}PPtCl^{3} = [(C^{2}H^{5})^{3}(C^{7}H^{7})P]Cl, PtCl^{2},$$

qui représente le sel platinique d'un phosphonium dans lequel le quatrième équivalent d'hydrogène est remplacé par le radical $C^{7}H^{7}$ (probablement le benzyle, radical de l'alcool benzylique).

	Théorie.		Expériences.				
C^{13}...	156	37,66	37,25	37,46	37,41	»	»
H^{22}...	23	5,31	5,32	5,36	5,34	»	»
P....	31	7,49	»	»	»	»	»
Pt...	98,7	23,83	»	»	»	23,87	23,83
Cl^{3}...	106,5	25,71	»	»	»	»	25,65
	412,2	100,00					

La transformation de la triéthylphosphine sous l'influence du dichlorure de benzylène a lieu évidemment selon l'équation suivante :

$$3[(C^2H^5)^3P] + C^7H^6Cl^2 + H^2O$$
$$= [(C^2H^5)^3HP]Cl + [(C^2H^5)^3(C^7H^7)P]Cl + (C^2H^5)^3PO.$$

Il peut arriver que la formation du composé de triéthylbenzylphosphonium soit précédée de la production d'une base diatomique éphémère, contenant le radical C^7H^6 :

$$2[(C^2H^5)^3P] + C^7H^6Cl^2 = \left[(C^7H^6)'' \begin{matrix}(C^2H^5)^3P \\ (C^2H^5)^3P\end{matrix}\right]'' Cl^2,$$

qui est ensuite décomposé sous les influences réunies de l'eau et d'un excès de triéthylphosphine. Je n'ai pas toutefois réussi expérimentalement à prouver l'existence de cette base. De plus, une différence dans la manière d'être de la triéthylphosphine avec les composés d'éthylène et de benzylène est facilement intelligible, si on se rappelle que ces corps sont loin d'être analogues, le dichlorure benzylénique représentant dans le groupe benzylique les dérivés diatomiques qui, dans la série éthylique, ont été obtenus de l'aldéhyde.

L'analyse du sel platinique de benzyl-triéthylphosphonium termine la partie expérimentale de cette section de

...le tableau suivant, j'ai réuni les diffé-
...examinés dans les parties II et III de

...SÉS MONATOMIQUES.

...UPE PHOSPHORIQUE

...de monophosphonium.

Série éthylique.

...lonium....... .. $[(C^2H^5)^4P]Br$.
...hylphosphonium. $[(C^2H^4Br)(C^2H^5)^3P]Br$.
...éthylphosphonium. $[(C^2H^4Cl)(C^2H^5)^3P]Br$.
...ylphosphonium.... $[(C^2H^4HO)(C^2H^5)^3P]Br$.
...lphosphonium..... $[(C^2H^3)(C^2H^5)^3P]Br$.

Série éthyl-méthylique.

...hylphosphonium .... $[(C^2H^5)(CH^3)^3P]Br$.
...améthylphosphonium $[(C^2H^4Br)(CH^3)^3P]Br$.
...méthylphosphonium... $[(C^2H^4HO)(CH^3)^3P]Br$.

Série éthyl-benzylique.

...l-benzylphosphonium ... $[(C^2H^5)^3(C^7H^7)P]Br$.

GROUPE ARSÉNIQUE.

Sels de monarsonium.

Série éthylique.

...thylarsonium............ $[(C^2H^5)^4As]Br$.
...yl-triéthylarsonium .... $[(C^2H^4Br)(C^2H^5)^3As]Br$.
...éthylarsonium........ $[(C^2H^3)(C^2H^5)^3As]Br$.

Théorie.

C^{13}...	156
H^{22}...	23
P....	31
Pt...	98,7
Cl^3...	106,.
	412,.

La transfor
fluence du di
l'équation sui

3[(C^2H
=[(C^2H^5

Il peut ar
benzylpho
base diato

2 [(C

qui est en
et d'un ex
expérim
plus, un
phosphi
facilem
loin d'êt
tant dan
da

Sel d'éthylène-pentéthylphospham-
monium.................... $\left[(C^2H^4)'' \begin{matrix}(C^2H^5)^3P \\ (C^2H^5)^2H\ N\end{matrix}\right]'' Br^2.$

Sel d'éthylène-triméthyl-triéthyl-
phosphammonium........... $\left[(C^2H^4)'' \begin{matrix}(C\ H^3)^3P \\ (C^2H^5)^3N\end{matrix}\right] Br^2.$

GROUPE ARSÉNOPHOSPHORIQUE.

Sels de phospharsonium.

Sel d'éthylène-hexéthylphospharso-
nium.......................... $\left[(C^2H^4)'' \begin{matrix}(C^2H^5)^3P \\ (C^2H^5)^3As\end{matrix}\right]'' Br^2.$

GROUPE AZOTOARSÉNIQUE.

Sels d'arsammonium.

Sel d'éthylène-triéthylarsammonium $\left[(C^2H^4)'' \begin{matrix}(C^2H^5)^3As \\ H^3\ N\end{matrix}\right] Cl^2.$

Les expériences décrites dans les pages précédentes se rapportent presque exclusivement à l'étude des composés appartenant soit à la série du phosphore, soit à la série mixte d'azote et de phosphore. De nombreux composés analogues dans la série azotique, soit monatomiques, soit diatomiques, que j'ai étudiés dans le cours de mes recherches, sont restés sans mention dans ce Mémoire. Je me propose d'examiner les corps azotés dans un travail spécial; qu'il me soit seulement permis de faire observer ici que ces substances, quoique différentes sous plusieurs points, imitent toutefois de si près, dans leur conduite générale, les termes correspondants de la série phosphorique, que la manière d'être des corps azotés se trouve en grande partie

illustrée par le tableau que j'ai essayé de tracer dans les pages précédentes des composés du phosphore. Voici donc un cas particulier où l'étude du groupe phosphorique a devancé celle du groupe azotique, tandis qu'en général l'examen des composés phosphorés n'a été entrepris qu'après les recherches dans la série de l'azote qui leur ont fourni des modèles à copier.

Pour conclure, j'ajouterai quelques mots sur le développement ultérieur dont les expériences décrites précédemment paraissent être susceptibles, et sur la direction dans laquelle je me propose de poursuivre la voie que j'ai ouverte.

Conçue sous la forme la plus simple, la transition de la série des bases monatomiques à celle des bases diatomiques peut être rapportée à l'introduction d'un radical alcoolique monochloré ou monobromé dans l'ammonium, le chlore ou le brome, introduits de cette façon, fournissant le point d'attaque pour une seconde molécule d'ammoniaque. Si dans le bromure d'éthylammonium nous imaginons 1 équivalent d'hydrogène de l'éthyle remplacé par le brome, nous arrivons au bromure de brométhyl-ammonium, capable de fixer une deuxième molécule d'ammoniaque, et d'être ainsi transformé en dibromure d'éthylène-diammonium, le bromure latent devenant accessible aux sels d'argent,

$$[(C^2H^4Br)H^3N]Br + H^3N = (C^2H^4)''H^6N^2]''Br^2.$$

L'élaboration ultérieure de cette réaction suggère deux méthodes différentes pour la construction des bases polyatomiques d'un ordre supérieur. En premier lieu, le nombre des molécules ammoniques à incorporer dans le nouveau système peut être augmenté en avançant la bromuration du radical. Par la bromuration progressive de l'éthyle dans le bromure de brométhyl-ammonium, et par l'action de l'ammoniaque sur les corps ainsi produits, les composés

suivants pouraient être engendrés

$$[(C^2H^3Br^2)H^3N]Br + 2H^3N = [(C^2H^3)''' H^9N^3]'''Br^3,$$
$$[(C^2H^3Br^3)H^3N]Br + 3H^3N = [(C^2H^2)^{IV} H^{12}N^4]^{IV}Br^4,$$
$$[(C^2H\ Br^4)H^3N]Br + 4H^3N = [(C^2H\ )\ H^{15}N^5]^{V}Br^5,$$
$$[(C^2\ \ Br^5)H^3N]Br + 5H^3N = [(C^2\ \ )^{VI}H^{18}N^6]^{VI}Br^6.$$

On pouvait encore essayer de fixer les molécules ammoniques, non par la bromuration progressive de l'éthyle, mais par l'accumulation des radicaux éthyliques monobromés dans l'ammonium. Le bromure du dibrométhylammonium, soumis à l'action de l'ammoniaque, donnerait ainsi le tribromure d'un triammonium, le bromure de tribrométhylammonium, le tétrabromure d'un tétrammonium, et en dernier lieu le bromure de tétrabrométhylammonium, le pentabromure d'un pentammonium.

$$[(C^2H^4Br)^2H^2N]Br + 2H^3N = [(C^2H^4)''^2H^8N^3]'''Br^3,$$
$$[(C^2H^4Br)^3H\ N]Br + 3H^3N = [(C^2H^4)''^3H^{10}N^4]^{IV}Br^4,$$
$$[(C^2H^4Br)^4\ \ N]Br + 4H^3N = [(C^2H^4)''^4H^{14}N^5]^{V}Br^5.$$

Jusqu'ici la bromuration des bases alcooliques présente quelques difficultés ; cependant des réactions convenablement choisies fourniront sans doute ces composés. Ils s'obtiendront probablement par des moyens indirects analogues à ceux par lesquels j'ai réussi, il y a quelques années, à préparer les dérivés chlorés et bromés de la phénylamine ; ou bien ces substances pourront être engendrées par l'action du pentachlorure ou du pentabromure de phosphore sur les bases oxéthyliques, procédé qui, si l'on ne considère que le peu d'expériences que j'ai rapportées, promet une riche moisson de résultats.

Voici donc un nouveau champ de recherches qui s'ouvre devant nous. Je n'ai qu'une faible espérance à l'heure où j'écris ces lignes de le parcourir dans toute son étendue et d'atteindre le but que mes travaux m'ont fait entrevoir,

l'expérience inexorable ne suivant que de loin et à pas lents le vol de la théorie. Néanmoins la limite est franchie, et dès à présent les composés triammoniques et tétrammoniques se dévoilent à nos yeux dans une variété véritablement inattendue.

Je ne veux pas terminer ce Mémoire sans exprimer ma gratitude envers M. Peter Griess, dont le zèle infatigable et les soins intelligents m'ont été d'un si puissant secours dans le courant de mes recherches sur les bases phosphorées.

MÉMOIRE

sur les relations qui rattachent la théorie de la distribution statique de l'électricité à la théorie de la propagation (1);

PAR M. J.-M. GAUGAIN.

---

156. Les recherches dont je vais exposer les résultats ont eu pour point de départ l'étude des phénomènes qui se produisent dans les câbles télégraphiques sous-marins. Lorsqu'on plonge dans l'eau un câble composé d'un fil métallique et d'une enveloppe isolante, il est clair que ce câble forme une véritable bouteille de Leyde dont les armures sont d'une part le fil conducteur et de l'autre l'eau qui entoure le câble ; l'influence de l'eau sur le fil donne lieu à une condensation qui nécessairement modifie le *coefficient de charge* (n° 61) du fil conducteur; mais si la

(1) Les numéros placés en tête des paragraphes de ce Mémoire font suite à ceux des Mémoires précédents, publiés en mai et novembre 1860 et octobre 1861. (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LIX, p. 5; t. LX, p. 326, et t. LXIII, p. 201.)

..che *isolante* était réellement dépourvue de toute con-
..ibilité, ce phénomène de condensation ne modifierait
la loi de la transmission; elle serait toujours exprimée
la formule très-simple que j'ai indiquée dans un pré-
..ent Mémoire (n° 102), et par conséquent la durée de la
pagation resterait proportionnelle au carré de la lon-
ur du conducteur. Conduit par ces idées, j'ai entrepris
déterminer expérimentalement les *coefficients de charge*
ne série d'échantillons de câbles que l'Administration
Lignes Télégraphiques a eu l'obligeance de mettre à ma
position; mais j'ai été arrêté dès le début par une diffi-
lté à laquelle je n'avais pas songé : j'ai reconnu que la
tta-percha, qui formait l'enveloppe des câbles sur lesquels
pérais, possédait une conductibilité appréciable; cette
nductibilité rend impossible la détermination précise des
oefficients de charge et en même temps ôte tout intérêt à
ette détermination; l'on comprend en effet que, par suite
e la conductibilité de la gutta-percha, le fil métallique
u'elle enveloppe se trouve soumis à un système continu de
érivations, qu'il doit en conséquence éprouver une déper-
lition analogue à celle qui résulte de l'action de l'air sur
les fils aériens, et qu'en conséquence la loi de la propaga-
tion ne peut plus être exprimée par la formule simple que
j'ai rappelée tout à l'heure.

D'après ce que je viens de dire, on voit que la transmission de l'électricité peut se trouver retardée dans les câbles immergés par deux causes distinctes, par la condensation qui résulte de l'influence des conducteurs voisins et par les dérivations qui s'établissent à travers l'enveloppe de gutta-percha. Bien que dans la pratique ces deux causes réagissent nécessairement l'une sur l'autre, il m'a paru indispensable de les séparer, et pour étudier isolément les lois de la condensation, j'ai pensé qu'il ne fallait employer que des diélectriques qui pussent être considérés comme parfaitement isolants. En conséquence, j'ai exclusivement opéré

sur la gomme laque et sur l'air atmosphérique, me réservant d'étudier plus tard les propriétés spéciales de la gutta-percha et des substances qui, comme elle, n'isolent qu'imparfaitement.

157. J'ai employé successivement des appareils de formes et de dimensions très-diverses; mais le résultat général de mes recherches, que je crois utile d'indiquer tout d'abord, peut se résumer d'une manière très-simple en disant que *les mêmes lois mathématiques régissent les phénomènes de propagation et les phénomènes de condensation*. J'ai constaté l'exactitude de cette proposition, 1° pour le cas des condensateurs cylindriques; 2° pour le cas des condensateurs plans; 3° pour le cas des condensateurs sphériques.

§ I. — Condensateurs cylindriques.

158. Les condensateurs cylindriques sur lesquels j'ai opéré ont toujours été composés de deux cylindres de même longueur, séparés l'un de l'autre par de la gomme laque ou de l'air, mais ces cylindres ont été placés de deux manières différentes : d'abord je les ai disposés de manière que leurs axes coïncidassent, puis dans une autre série d'expériences les axes, toujours parallèles, ont été placés à une certaine distance l'un de l'autre. En conséquence, je diviserai ce chapitre en deux sections qui se rapporteront l'une aux *condensateurs cylindriques concentriques*, l'autre aux *condensateurs cylindriques excentriques*.

Condensateurs cylindriques concentriques.

159. Je me suis servi pour les expériences dont je vais parler de condensateurs *à gomme laque* et de condensateurs *à air*. (J'appelle ainsi les condensateurs dans lesquels le diélectrique est la gomme laque ou l'air.)

160. Les condensateurs *à gomme laque* étaient formés d'un fil en cuivre recouvert d'une couche plus ou moins

épaisse de gomme laque et d'une feuille mince d'étain appliquée sur la gomme laque. Le fil formant l'armure intérieure avait $0^m,50$ de longueur, la couche isolante de gomme laque avait $0^m,46$ et l'armure d'étain $0^m,42$.

161. Les condensateurs *à air* étaient composés d'un tuyau de fer-blanc dans l'intérieur duquel se trouvait placé concentriquement un autre tuyau également de fer-blanc, ou une tige de fer. La longueur commune des tuyaux ou des tiges composant les armures était environ 1 mètre. Le cylindre intérieur était maintenu en place au moyen de petits bâtons de gomme laque s'appuyant sur le cylindre extérieur.

162. Pour charger ces condensateurs, je mets l'une des armures en communication avec le sol et l'autre armure en communication avec une source constante. Cette source constante n'est autre chose que l'électroscope à cadran décrit n° 4.

163. Lorsque le diélectrique possède une certaine conductibilité, la quantité d'électricité que prend un condensateur donné peut varier considérablement suivant le temps plus ou moins long pendant lequel ce condensateur reste en communication avec la source; mais quand on opère sur des condensateurs à air, la durée plus ou moins prolongée de la charge est tout à fait sans influence sur la quantité d'électricité totale qui s'accumule dans l'appareil. Il n'en est pas tout à fait de même pour les condensateurs à gomme laque; j'ai trouvé que la charge d'un condensateur de cette espèce était représentée par 55, lorsqu'il ne restait que pendant deux ou trois secondes en communication avec la source, et que cette même charge s'élevait à la valeur 59, lorsque la communication avec la source était maintenue pendant un quart d'heure. La gomme laque, comme on le voit par cette observation, n'est pas complétement dépourvue de la faculté d'absorber l'électricité, et pour cette raison les condensateurs à air sont préférables, pour l'étude des lois de l'influence, aux condensateurs à gomme laque. Je

me suis peu servi de ces derniers, et quand je l'ai fait, j'ai eu soin de charger de la même manière dans la même série d'expériences, c'est-à-dire de ne jamais laisser les condensateurs que pendant quelques secondes en communication avec la source ou de les y laisser toujours assez longtemps pour qu'ils pussent acquérir sensiblement leur maximum de charge.

164. Pour mesurer la charge que prend l'une des armures dans des circonstances données, je mets cette armure en rapport avec un petit électroscope à décharges (n° 7) par l'intermédiaire d'un fil de coton et je fais communiquer métalliquement avec le sol l'armure opposée; alors l'électricité de la première armure s'écoule lentement à travers l'électroscope et le nombre de décharges qu'elle produit donne une mesure de sa quantité. J'ai déjà employé dans d'autres circonstances cette espèce de jaugeage, mais je dois ajouter ici une observation relativement aux dimensions du fil de coton que l'on est obligé de prendre pour intermédiaire, quand l'électricité que l'on veut jauger se trouve, comme dans le cas actuel, distribuée sur la surface d'un bon conducteur.

165. Ces dimensions n'ont rien de déterminé, mais il faut que la résistance du fil de coton reste comprise entre certaines limites; quand cette résistance est très-grande, l'écoulement de l'électricité est très-lent et par suite la perte résultant de l'action de l'air peut acquérir de l'importance. Si d'un autre côté l'on emploie un fil très-bon conducteur, il arrive que pendant la durée du contact de la feuille d'or et de la boule de décharge, ce fil a le temps de se décharger lui-même ainsi que le réservoir auquel il aboutit. Alors une ou deux décharges suffisent toujours pour absorber toute l'électricité que l'on a en vue de mesurer et la quantité qui disparaît dans une décharge n'a plus rien de déterminé. Quand au contraire le fil de coton est convenablement choisi, l'électricité qui constitue

la charge propre de ce fil ne s'écoule qu'en très-petite partie pendant la durée du contact de la feuille d'or et de la boule de décharge, et la quantité qui disparaît pendant ce contact conserve une valeur invariable : c'est la quantité nécessaire pour charger d'une façon déterminée l'électroscope seul. Les fils de coton dont me je sers habituellement ont une longueur de 30 à 40 centimètrés ; je fais varier suivant l'état de l'atmosphère leur grosseur et par suite leur résistance, en m'arrangeant de telle manière que l'intervalle entre deux décharges consécutives soit toujours de trois ou quatre secondes au moins.

166. Lorsque les décharges s'arrêtent, que la feuille d'or ne peut plus atteindre la tension qui lui permet de se décharger, il reste encore une certaine quantité d'électricité, sur l'électroscope, sur le fil de coton et sur le réservoir qu'il s'agit de jauger, et ces quantités qui échappent à la mesure peuvent avoir dans certains cas une importance relativement considérable. En général cependant il n'est pas nécessaire de s'occuper de la quantité d'électricité qui reste sur le réservoir lui-même. Si nous appelons T la tension initiale de ce réservoir et *t* la tension qu'il conserve quand les décharges de l'électroscope cessent, il est clair que la quantité d'électricité qui traverse l'électroscope ne représente pas la charge complète du réservoir à la tension T; l'on ne mesure en réalité que la quantité nécessaire pour faire passer le réservoir de la tension *t* à la tension T. Mais, comme on le verra, il suffit en général de pouvoir déterminer cette quantité pour résoudre les questions dont je m'occuperai.

167. Quant aux quantités d'électricité qui restent sur l'électroscope et ses accessoires, je les évalue de la manière suivante : je prends un réservoir d'une assez grande capacité, je lui communique une tension déterminée T, et je le jauge une première fois ; puis je le ramène à la même tension et je procède à un second jaugeage en employant l'élec-

troscope et ses accessoires dans l'état où ils se trouvent à la fin de la première opération. La différence des nombres fournis par les deux jaugeages successifs représente la quantité d'électricité que l'appareil de mesure absorbe.

168. Lorsqu'il est nécessaire de tenir compte de la quantité d'électricité qui reste sur le réservoir lui-même, l'on peut procéder encore de la manière qui vient d'être indiquée; l'on peut en effet considérer ce réservoir comme une annexe de l'électroscope et se servir de l'électroscope pourvu de cette annexe pour jauger deux fois de suite, comme je l'ai indiqué dans le numéro précédent, un autre réservoir quelconque. La différence des deux nombres obtenus représente la quantité d'électricité qui reste, soit sur l'électroscope, soit sur le premier réservoir, quand les décharges de l'électroscope s'arrêtent.

169. Voici maintenant les résultats auxquels je suis arrivé :

1° Lorsque le cylindre intérieur est collecteur, c'est-à-dire lorsque ce cylindre communique avec la source et que le cylindre extérieur communique avec le sol, la charge *influencée* du cylindre extérieur est égale à la charge *influençante* du cylindre intérieur.

2° Quand le cylindre extérieur est collecteur, la charge *influencée* du cylindre intérieur est précisément égale à celle que prendrait ce dernier cylindre s'il devenait *influençant*, la source restant la même dans les deux cas.

3° Quand le cylindre extérieur est collecteur, sa charge peut être considérée comme formée de deux parties, l'une qui est égale à la charge *influencée* du cylindre intérieur, l'autre qui représente la quantité d'électricité que prend le cylindre extérieur lorsqu'il n'est soumis à aucune influence, ou, plus exactement, lorsqu'il est soumis à la seule influence de l'enceinte au milieu de laquelle on opère.

(Je crois devoir substituer les mots *influence, influençant, influencé,* aux mots *induction, inducteur, induit,* que

n emploie plus ordinairement aujourd'hui, parce qu'il me paraît nullement prouvé que les phénomènes d'in-ction électrodynamique, découverts par M. Faraday, nt rien de commun avec les phénomènes d'influence ique et qu'il est convenable de se servir de mots diffé-ts pour désigner des choses différentes.)

170. Je vais citer quelques-unes des expériences qui nt servi à établir les trois propositions précédentes; s ont été exécutées sur un condensateur *à air* (n° 161) né de deux tuyaux de fer-blanc, l'un de 40 millimètres, tre de 80 millimètres de diamètre.

171. On peut d'abord démontrer d'une manière très-ple que, dans le cas où le cylindre intérieur est collec-r, la charge *influencée* est égale à la charge *influençante*; suffit en effet de charger le condensateur, puis de rompre communications établies, soit avec la source, soit avec le l, et de faire communiquer pendant un instant les deux rmures entre elles au moyen d'une tige métallique pour-vue d'un manche isolant. Après cette opération, si l'on explore les deux armures avec un électroscope, on ne trouve d'électricité nulle part.

172. Mais je me suis aussi servi de la méthode des jaugeages pour mettre directement en évidence l'égalité des charges *influencée* et *influençante* : pour obtenir la valeur de la charge *influençante*, je charge le condensateur en prenant le cylindre intérieur pour collecteur, puis laissant subsister la communication établie entre le sol et l'armure extérieure, je supprime celle qui existe entre la source et l'armure intérieure et je mets cette armure intérieure en rapport avec l'électroscope à décharges; pour mesurer la charge *influencée*, je charge le condensateur de la même manière que tout à l'heure, puis je fais communiquer l'armure intérieure avec le sol et l'armure extérieure avec l'électroscope à décharges. En opérant ainsi, j'ai trouvé dans une expérience que la charge influençante produisait

56 décharges et que la charge influencée en produisait 46. Ces deux nombres ne sont pas égaux, mais il faut remarquer que dans le cas dont il s'agit il est nécessaire de tenir compte de la quantité d'électricité qui reste à la fin de chaque opération sur l'armure que l'on jauge, ce reste ayant une valeur différente suivant que l'on opère sur l'armure intérieure ou sur l'armure extérieure. Pour mesurer cette valeur, j'ai procédé de la manière indiquée (nº 168) et j'ai trouvé que la quantité qui restait sur l'armure extérieure était représentée par 23 décharges, tandis que celle qui restait sur l'armure intérieure était représentée par 13 décharges seulement. D'après cela la valeur complète de la charge influençante est 56 + 13 et la valeur complète de la charge influencée 46 + 23; ces deux sommes sont identiques.

173. Voici maintenant l'une des expériences qui m'ont servi à établir la seconde des propositions du nº 169. 1º J'ai chargé le condensateur cylindrique en prenant pour collecteur le cylindre intérieur et j'ai jaugé la charge de cette armure extérieure. J'ai obtenu 79 décharges de l'électroscope. 2º J'ai chargé de nouveau le condensateur cylindrique, mais en prenant cette fois pour collecteur le cylindre extérieur, et j'ai jaugé la charge développée par l'influence sur l'armure intérieure. J'ai encore obtenu 79 décharges. Il n'y a pas ici à s'occuper des quantités d'électricité qui échappent à la mesure ; comme on jauge dans les deux expériences la même armure (l'intérieure), la perte est la même dans les deux cas, et le jaugeage donnant des nombres égaux, les valeurs complètes des charges sont elles-mêmes nécessairement égales.

174. Enfin la troisième des propositions du nº 169 se trouve démontrée par la série d'expériences suivante. 1º J'ai chargé le cylindre extérieur en le faisant communiquer avec la source et en laissant isolée l'armure intérieure ; j'ai jaugé la charge ainsi communiquée, en laissant toujours

... intérieure isolée, et j'ai obtenu 25 décharges. Ce ... représente ce qu'on a coutume d'appeler l'électri... *libre* du cylindre extérieur. 2° J'ai chargé le condensa... cylindrique, en prenant pour collecteur le cylindre ex... et en faisant communiquer l'armure intérieure avec ...; j'ai jaugé la charge (*influençante*) de l'armure exté... et j'ai obtenu 106 décharges. 3° Enfin le condensa... étant chargé comme dans l'expérience 2°, j'ai jaugé la ... (*influencée*) du cylindre intérieur, et j'ai obtenu ... décharges. Comme nous voulons comparer ici la charge ...*çante* à la somme des charges *libre* et *influencée*, ... pouvons négliger la quantité d'électricité absorbée ... électroscope, attendu que la perte résultant de cette ...tion affecte inégalement les deux termes de la com... J'ai déterminé la valeur de cette quantité de la ... indiquée n° 167 et j'ai trouvé qu'elle était repré... par 2 décharges de l'électroscope; d'après cela, les ... corrigées des charges sont :

...harge *influençante* de l'armure extérieure.	106 + 2 = 108
...harge *libre* de la même armure.........	25 + 2 = 27
...ge *influencée* de l'armure intérieure...	79 + 2 = 81

... première de ces trois charges est rigoureusement égale ... somme des deux autres.

... n'est pas nécessaire de tenir compte des quantités ...tricité qui restent à la fin de chaque opération sur ...ure que l'on jauge. En effet, désignons par T la ten... de la source, par t la tension de l'électroscope au mo... où les décharges s'arrêtent, par P et p les charges ...*ençantes* de l'armure extérieure correspondant aux ...ns T et t, par E et e les charges *libres* de cette même ... pour les mêmes tensions, enfin par N et n les ...*nfluençantes* de l'armure intérieure qui corres... encore aux mêmes tensions. Si l'on admet que l'on

56 décharges et que la charge influencée en produisait
Ces deux nombres ne sont pas égaux, mais il fau
marquer que dans le cas dont il s'agit il est néce
de tenir compte de la quantité d'électricité qui r
la fin de chaque opération sur l'armure que l'on
ce reste ayant une valeur différente suivant q
opère sur l'armure intérieure ou sur l'armur
rieure. Pour mesurer cette valeur, j'ai procédé de
nière indiquée (n° 168) et j'ai trouvé que la qu
restait sur l'armure extérieure était représentée
charges, tandis que celle qui restait sur l'armure
était représentée par 13 décharges seulement. D
la valeur complète de la charge influençante est
la valeur complète de la charge influencée 4
deux sommes sont identiques.

173. Voici maintenant l'une des expérienc
servi à établir la seconde des propositions du n
chargé le condensateur cylindrique en prena
teur le cylindre intérieur et j'ai jaugé la cha
mure extérieure. J'ai obtenu 79 décharges d
2° J'ai chargé de nouveau le condensate
mais en prenant cette fois pour collecteur l
rieur, et j'ai jaugé la charge développée pa
l'armure intérieure. J'ai encore obtenu 79
a pas ici à s'occuper des quantités d'électri
à la mesure ; comme on jauge dans les de
même armure (l'intérieure), la perte est
deux cas, et le jaugeage donnant des
valeurs complètes des charges sont elles
ment égales.

174. Enfin la troisième des propos
trouve démontrée par la série d'ex
1° J'ai chargé le cylin [illegible]
quer avec la [illegible]
j'ai jaugé [illegible]

les

que le
anique

moyen
le sol et
es proposi-
re extérieur
positions du
dre intérieur
nçante est re-
rincipe énoncé

ce ont été :

131,

$\frac{1}{130}$ de la valeur obtenue

s quantités d'électricité qui
ation, soit sur l'électroscope,
jauge. Comme on opère tou-
la quantité que l'on néglige a
atre opérations, et par consé-

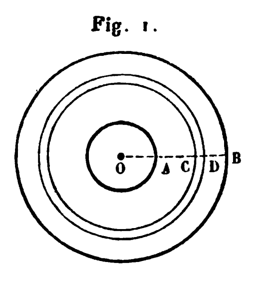
quent si l'on voulait en tenir compte, il faudrait augmenter de la même quantité les valeurs de P, N, p et N′, ce qui ne troublerait pas la relation

$$P = N - p + N'.$$

176. Les résultats mentionnés jusqu'ici peuvent être regardés comme des conséquences de ce principe général que *la charge influençante est toujours rigoureusement égale à la charge influencée.* Il restait à rechercher comment la valeur commune de ces deux charges varie avec les dimensions de l'appareil. C'est par le tâtonnement que je suis arrivé à découvrir la loi de cette variation; au moment où j'ai exécuté mes recherches, je ne supposais nullement que les lois de la propagation pussent s'appliquer à l'influence. Mais, comme j'ai reconnu depuis que la même théorie embrasse les deux classes de phénomènes, je vais indiquer d'abord la formule très-simple qui représenterait l'intensité du courant s'il y avait propagation, et j'exposerai ensuite les expériences qui démontrent que cette même formule donne la valeur de la charge dans le cas de la condensation.

177. Concevons un cylindre métallique A (*fig.* 1) en-

Fig. 1.



veloppé d'un anneau cylindrique AB dont la substance ne conduise que médiocrement, et imaginons que cet anneau soit lui-même enfermé dans un troisième cylindre B qui possède, comme le cylindre A, une conductibilité très-

...et le cylindre intérieur A en communica-
...e source constante d'électricité et si l'on fait
...ps communiquer le cylindre extérieur B avec
...l est clair que l'électricité se propagera du cylindre
... cylindre extérieur et qu'elle marchera dans la
...ion des rayons.

...me nous supposons que la conductibilité du cylin-
...rieur est de beaucoup supérieure à celle de l'an-
...u moyen, nous pouvons admettre que la tension est par-
...t la même dans toute l'étendue du cylindre A, bien que
... cylindre ne communique avec la source constante d'é-
...ectricité que par l'une de ses bases. Par la même raison la
tension peut être considérée comme nulle dans toute l'étendue du cylindre B.

Si nous supposons que les trois cylindres soient coupés par une série de plans équidistants perpendiculaires à l'axe, il est clair que les disques provenant de cette division transmettront dans le même temps des quantités égales d'électricité, du moins si l'on excepte les disques placés dans le voisinage des bases. Par conséquent, lorsque la longueur des cylindres est très-grande par rapport à leur diamètre, de telle sorte qu'on puisse considérer comme négligeables les perturbations qui se produisent dans le voisinage des bases, la résistance totale de l'anneau cylindrique est égale à la fraction $\frac{1}{m}$ de la résistance de l'un des disques qui le forment, si le nombre des disques est m : en d'autres termes, la résistance de l'anneau cylindrique est en raison inverse de sa longueur.

Maintenant considérons l'espace annulaire compris entre les deux cercles très-voisins qui ont pour rayon OC et OD (*fig.* 1), la résistance de cet espace sera directement proportionnelle à la différence CD des rayons et inversement proportionnelle au développement de la circonférence OC, puisque l'électricité se propage exclusivement dans la direc-

tion des rayons. Si donc nous désignons par x le rayon OC auquel cas CD sera dx et si nous représentons par l la longueur de l'anneau cylindrique, par k la conductibilité de la substance qui le forme, par a un coefficient constant, la résistance de l'anneau compris entre les cercles dont les rayons sont OC et OD aura pour expression

$$\frac{adx}{2\varpi lkx}.$$

Mais si nous appelons ρ la résistance de l'anneau compris entre les cercles dont les rayons sont OA et x, la différentielle de cette résistance sera la résistance de l'anneau compris entre les cercles dont les rayons sont x et $x+dx$. Nous aurons donc

$$d\rho = \frac{a}{2\varpi lk}\frac{dx}{x},$$

et par conséquent

$$\rho = \frac{a}{2\varpi lk}\log x + \text{const.},$$

et, en posant $OA = r$ et $OB = R$,

$$\rho = \frac{a}{2\varpi lk}\log\frac{R}{r}.$$

Il résulte de là que si nous appelons t la tension de la source, l'intensité E du courant transmis aura pour valeur

$$E = \frac{2\varpi lkt}{a\log\frac{R}{r}}.$$

Cette formule, comme je l'ai annoncé plus haut, est également propre à représenter la quantité d'électricité qui s'accumule sur l'un ou l'autre des cylindres A et B, lorsque le *diélectrique* compris entre ces armures est dépourvu de

conductibilité; il faut changer seulement la signification des coefficients k et a : dans le cas de la propagation, k représente le coefficient de conductibilité; il représente, dans le cas de l'influence, le coefficient de capacité inductive. Dans le cas de la propagation, $\frac{1}{a}$ exprime l'intensité du courant qui se propage à travers un anneau cylindrique de dimensions déterminées quand la tension de la source est égale à l'unité; dans le cas de l'influence, $\frac{1}{a}$ représente la charge qui s'accumule sur l'une des armures du même anneau quand on suppose également que la tension de la source est égale à l'unité.

178. Pour démontrer qu'en effet la formule qui vient d'être établie peut s'appliquer aux phénomènes de condensation, il suffit de prendre une série de condensateurs cylindriques, de même longueur et de diamètres différents, de les charger successivement, en faisant communiquer le cylindre intérieur de chacun d'eux avec une même source constante, le cylindre extérieur communiquant au sol, et de jauger la charge *influençante* reçue par chacun des cylindres intérieurs. Je citerai quelques-uns des résultats que j'ai obtenus en procédant de cette manière.

179. Première série d'expériences exécutée sur deux condensateurs à air A et B de 1 mètre de longueur.

Le condensateur A formé de deux cylindres de 20 et de 40 millimètres.

Le condensateur B formé de deux cylindres de 40 et de 80 millimètres.

Condensateur A.

1re observation....... ..	81	décharges
2e »	79	»
Moyenne...	80	

Condensateur B.

1re observation.........	79	décharges
2e »	80	»
Moyenne...	79,5	

D'après la formule les deux charges doivent être égales puisque le rapport $\frac{R}{r}$ a la même valeur 2 pour l'un et l'autre appareil ; on voit qu'en fait elles sont égales à $\frac{1}{160}$ près.

On n'a pas besoin de s'occuper de la quantité d'électricité qui reste à la fin de chaque opération sur l'armure que l'on jauge. Les nombres obtenus conformément à l'observation du n° 166 ne représentent que la quantité d'électricité nécessaire pour passer de la tension t à la tension T, mais cette quantité est évidemment proportionnelle, aussi bien que la charge totale, à $\log \frac{R}{r}$.

Quant à la quantité d'électricité absorbée par l'électroscope lui-même, on peut aussi la négliger, parce que la perte résultant de cette absorption affecte également les résultats que l'on compare et ne peut pas troubler le rapport d'égalité qui existe entre eux.

180. Deuxième série d'expériences exécutée sur trois condensateurs *à air*, B, C et D, de 1 mètre de longueur.

Le condensateur B de la série précédente.

Le condensateur C formé de deux cylindres de 10 et de 40 millimètres.

Le condensateur D formé de deux cylindres de 10 et de 80 millimètres.

Condensateur B.

1re observation.........	74	décharges
2e »	76	»
Moyenne...	75	

Condensateur C.

1re observation..........	37	décharges
2e »	37	»
Moyenne....	37	

Condensateur D.

1re observation..........	24	décharges
2e »	25	»
3e »	24	»
Moyenne...	24,3	

Comme les charges des condensateurs B, C et D ont entre elles des rapports qui diffèrent de l'égalité, il n'était plus possible dans cette série d'expériences de faire abstraction de la quantité d'électricité absorbée par l'électroscope. Cette quantité a donc été mesurée de la manière indiquée n° 167 et je l'ai trouvée équivalente à 2 décharges.

Les charges complètes sont donc :

Pour le condensateur B.....	$75,0+2=77$
» C.....	$37,0+2=39$
» D.....	$24,3+2=26,3$

Or les valeurs du rapport $\frac{R}{r}$ étant 2 pour B, 4 pour C et 8 pour D, les logarithmes de ces nombres sont entre eux :: 1 : 2 : 3.

Par conséquent la charge de B étant 77, l'on devrait avoir :

Pour C............	38,5
Pour D............	25,7

Ces nombres ne diffèrent que très-peu de ceux qu'a fourni l'expérience.

181. Troisième série d'expériences exécutée sur les condensateurs *à gomme laque* décrits dans le n° 160.

J'ai comparé quatre condensateurs :

E dont les armures cylind. avaient pour diamètre				mm 0,75 et mm 3
F	»	»	»	0,75 et 6
G	»	»	»	0,75 et 10
H	»	»	»	0,75 et 17

J'ai obtenu

Pour E.................	57	décharges
» F.................	37	»
» G.................	31	»
» H.................	27	»

(en comprenant dans chacune de ces valeurs les deux décharges qui représentent la quantité d'électricité absorbée par l'électroscope).

Or, la charge du condensateur E étant exprimée par 57, la formule logarithmique donnerait :

Pour F la valeur...............	38,0
» G la valeur...............	30,5
» H la valeur...............	25,3

Ces nombres sont encore assez voisins de ceux qui ont été obtenus par l'observation directe ; mais, comme je l'ai fait remarquer n° 163, les condensateurs *à gomme laque* ne peuvent pas donner des résultats aussi précis que les condensateurs *à air*, en raison de l'espèce d'absorption qu'exerce le premier de ces diélectriques. J'ajouterai que les condensateurs *à gomme laque* dont je me suis servi étaient assez grossièrement construits. N'ayant pas de moules à ma disposition pour couler la gomme laque, je l'ai appliquée à l'état pâteux sur les fils de métal qui devaient former l'armure intérieure des condensateurs, puis je lui ai donné une forme à peu près cylindrique en la roulant sur un plan de

marbre. Or on ne peut obtenir de cette manière une couche d'épaisseur parfaitement uniforme et par suite les diamètres indiqués pour les armures extérieures ne sont que des diamètres moyens.

182. Je crois inutile de citer un plus grand nombre de résultats numériques. Mais j'ai fait beaucoup d'autres observations, soit sur les huit condensateurs dont il vient d'être question, soit sur d'autres condensateurs à air dont les armures avaient pour diamètre :

5,6 et 40 millimètres
5,6 et 80 »
1,4 et 20 »
1,4 et 40 »
1,4 et 80 »

et tous les résultats obtenus se sont accordés d'une manière très-satisfaisante avec la formule théorique. Je crois donc qu'il est impossible de douter de l'exactitude de cette formule, et l'on peut dire par conséquent que dans le cas au moins des condensateurs cylindriques concentriques *la charge est exprimée par la loi mathématique qui représenterait le flux transmis d'une armure à l'autre si le diélectrique devenait conducteur.*

Condensateurs cylindriques excentriques.

183. Dans la première partie de ce chapitre je me suis exclusivement occupé des condensateurs cylindriques *concentriques* et j'ai déterminé la relation qui existe entre la charge de cette espèce de condensateur et les rayons des cylindres qui forment ses armures. Les nouvelles recherches dont je vais exposer les résultats ont eu pour but de résoudre cet autre problème : *Les diamètres des cylindres armures étant supposés invariables et les axes de ces cylindres étant assujettis à la condition de rester parallèles,*

a [illegible] *la relation qui existe entre la distance de ces axes* [illegible]*harge du condensateur.*

Ce[illegible]stion n'a pas le même intérêt pratique que celle dont je [illegible]uis occupé d'abord, parce qu'il est bien clair que l'on ne doit employer pour les usages télégraphiques que des câbles dont le fil conducteur et l'enveloppe isolante soient aussi parfaitement concentriques que possible. Mais au point de vue philosophique le nouveau problème que je viens de poser offre peut-être plus d'intérêt que celui qui fait l'objet de la première section de ce chapitre.

184. On sait que deux théories de l'influence, très-différentes en apparence au moins, sont en présence depuis longtemps, sans qu'aucun argument décisif soit venu démontrer rigoureusement l'inexactitude de l'une ou de l'autre. D'après l'ancienne théorie admise par Coulomb et Poisson, l'influence s'exerce à distance et toujours en ligne droite à travers les corps isolants. Suivant la nouvelle théorie mise en avant par M. Faraday, l'influence se propage de molécule à molécule, par l'intermédiaire des *diélectriques* ou milieux interposés, et la propagation s'effectue le plus généralement suivant des lignes courbes. M. Faraday n'admet pas qu'il y ait de différence essentielle entre les deux modes de propagation de l'électricité (par voie d'influence et par voie de conductibilité), et dit expressément dans l'un de ses Mémoires publié en 1837 (*Experimental Researches*, série XII, n° 1320) : « La faculté d'isoler et la faculté de conduire ne sont que deux degrés extrêmes d'une même propriété et devront être considérées comme étant de même nature dans toute théorie mathématique suffisante. » (*...insulation and conduction are only extreme degrees of one common condition or effect; and in any sufficient mathematical theory of electricity must be taken as cases of the same kind*). D'après cela l'on voit combien il est important de rechercher si réellement les mêmes lois mathématiques s'appliquent aux phénomènes d'influence et à ceux

de conductibilité, et comme on ne peut pas douter que les derniers ne soient régis par la théorie d'Ohm, la question se réduit à rechercher si les phénomènes d'influence peuvent se rattacher également à cette même théorie.

185. La question, comme nous l'avons vu n° **182**, se trouve résolue affirmativement dans le cas particulier des condensateurs cylindriques concentriques, mais ce résultat ne suffit pas pour établir l'inexactitude de l'ancienne théorie, parce qu'on ne sait malheureusement pas à quelle loi mathématique conduirait cette théorie dans le cas dont il s'agit. La recherche de cette loi offrirait peut-être de grandes difficultés d'analyse ; personne, je crois, ne s'en est occupé et l'on ne peut pas affirmer que les deux théories, malgré la différence de leurs principes, ne conduisent pas à la même formule dans un cas particulier. Il y a même une raison de croire qu'il en pourrait être ainsi dans le cas considéré. En effet, l'un des caractères qui distinguent le plus nettement la théorie de M. Faraday de l'ancienne théorie, c'est que dans la première l'influence se propage généralement en ligne courbe et que dans la seconde elle s'exerce toujours en ligne droite. Or dans le cas particulier des condensateurs cylindriques concentriques, ce caractère distinctif disparaît. Il résulte de la symétrie de la figure que dans l'une comme dans l'autre théorie l'influence doit se propager exclusivement en ligne droite. Il semble donc qu'il y ait quelque chance pour que les deux théories conduisent aux mêmes résultats. Cette coïncidence au contraire paraît très-improbable dans le cas des condensateurs cylindriques excentriques, puisqu'alors la très-majeure partie de l'influence doit s'exercer en ligne courbe suivant la théorie de Faraday, tandis qu'elle s'exerce exclusivement en ligne droite suivant la théorie ordinaire. L'étude expérimentale des condensateurs cylindriques excentriques semble propre, pour cette raison, à servir de contrôle aux théories.

186. Je me suis servi pour cette étude d'un condensa-

teur *à air* formé de deux tuyaux de fer-blanc de 1 mètre de longueur; les diamètres de ces tuyaux étaient 10 et 80 millimètres, et ils étaient placés l'un dans l'autre de manière que leurs axes fussent toujours parallèles. J'ai fait varier la distance de ces axes et pour chaque position j'ai déterminé la charge que prenait le cylindre intérieur lorsqu'il était mis en rapport avec une source constante, le cylindre extérieur communiquant au sol. J'ai exécuté cette détermination au moyen de l'électroscope à décharge et de la manière indiquée plus haut (n° 164 et suivants).

187. Voici les résultats obtenus dans une série d'expériences :

DISTANCE DES AXES en millimètres.	VALEUR OBSERVÉE de la charge.		VALEUR CALCULÉE.	DIFFÉRENCE.
0	29	1000	1000	
17,5	33	1137	1127	$+\frac{1}{113}$
20	33,5	1155	1169	$-\frac{1}{83}$
23	36	1241	1250	$-\frac{1}{125}$
25	38	1310	1330	$-\frac{1}{66}$
27	43	1482	1479	$+\frac{1}{494}$
30	50	1724	1729	$-\frac{1}{345}$

Sous le titre *valeur observée de la charge*, j'ai inscrit deux séries de chiffres : ceux de la première colonne à gauche représentent les nombres de décharges fournies par l'électroscope; ceux de la deuxième colonne, proportionnels aux premiers, ont été calculés en prenant pour 1000 la charge du condensateur concentrique.

J'indiquerai plus loin, n° **199**, la formule au moyen de laquelle ont été obtenues les valeurs *calculées*.

Pour la raison indiquée nos 166 et 167, on n'a pas besoin de s'occuper de la quantité d'électricité qui reste à la fin de chaque opération sur le cylindre que l'on jauge, mais il est indispensable de tenir compte de ce qui reste sur l'électroscope à décharges. Cette dernière quantité, équivalente à deux décharges, se trouve comprise dans les nombres du tableau.

188. Maintenant si l'on prend pour abscisses les excentricités et pour ordonnées les charges correspondantes, on peut construire la *courbe des charges* et il ne reste plus qu'à rechercher si la relation que cette courbe représente s'accorde ou non avec la théorie d'Ohm. Cette question peut être traitée par l'analyse, comme je l'indiquerai plus loin, mais on peut la résoudre aussi par une méthode expérimentale qui dispense de tout calcul.

Si l'on imagine que les armures cylindriques du condensateur employé dans les expériences dont j'ai donné les résultats, soient séparées non plus par de l'air, mais par un milieu conducteur, et si l'on suppose que ces armures, devenues des électrodes, soient maintenues à des tensions différentes, il est clair qu'il y aura un flux transmis d'un cylindre à l'autre et la grandeur de ce flux sera liée à la distance des axes par une relation qui sera d'accord, on n'en peut pas douter, avec la théorie d'Ohm. Si donc on construit empiriquement la courbe qui représente les flux en fonction de l'excentricité, on pourra considérer cette courbe comme étant l'expression rigoureuse de la loi théorique, et s'il arrive qu'elle coïncide avec la courbe des charges fournie par la précédente série d'expériences, il en résultera nécessairement que la loi des charges est elle-même conforme à la théorie d'Ohm. Tout se réduit donc à déterminer expérimentalement la *courbe des flux*.

189. Pour arriver à cette détermination j'ai successivement employé deux procédés complétement différents : j'ai opéré d'une part sur un liquide que l'on a coutume de ranger

parmi les corps isolants, sur l'huile d'olive, et de l'autre sur un électrolyte, sur une dissolution de sulfate de cuivre.

190. Dans les recherches relatives à la condensation, il est nécessaire d'employer des cylindres d'une assez grande longueur, d'abord pour obtenir des charges qui ne soient pas trop petites pour être mesurées, puis pour que l'influence exercée sur les corps environnants par les parties du cylindre intérieur qui avoisinent les bases soit négligeable en comparaison de l'influence de ce même cylindre intérieur sur le cylindre extérieur. Dans les expériences qui se rapportent à la propagation, il n'y a pas de raison pour donner une grande longueur aux cylindres électrodes, parce qu'il n'y a pas de flux qui parte des bases du cylindre intérieur, pour se diriger vers les corps de l'enceinte, et lorsqu'on emploie l'huile d'olive comme conducteur, il y aurait même de l'inconvénient à donner une grande hauteur au cylindre liquide, parce qu'alors le flux serait trop considérable et ne pourrait être mesuré par les méthodes dont je me sers. J'ai opéré sur des couches annulaires d'huile de 8 à 10 millimètres seulement d'épaisseur. Les cylindres qui limitaient l'anneau liquide et servaient d'électrodes étaient en zinc, leurs diamètres étaient 10 et 80 millimètres, les mêmes que ceux des cylindres qui formaient les armures des condensateurs précédemment employés (n°s 186 et 187). Le fond du vase qui contenait l'huile était un gâteau de gomme laque. Le cylindre de 80 millimètres était fixé dans ce gâteau de manière à former avec lui un vase cylindrique; mais le cylindre de 10 millimètres, maintenu au moyen d'une tige isolée et de supports extérieurs, ne faisait que s'appuyer sur le fond de gomme laque, de telle sorte que l'on pouvait faire varier à volonté sa position par rapport au cylindre extérieur.

191. Pour déterminer les flux correspondant aux diverses positions du cylindre intérieur, je me suis servi de la méthode des *durées d'écoulement*, décrite n°s 4 et 5. Le

cylindre extérieur étant en communication avec la terre, j'ai mis le cylindre intérieur en rapport avec un électroscope à cadran chargé à 30° et j'ai compté le temps nécessaire pour que la tension tombât de 30 à 25°.

192. Comme le fond du vase qui renfermait l'huile d'olive n'était ni parfaitement plan, ni parfaitement horizontal, les légères imperfections qu'il présentait sous ce double rapport auraient pu avoir de l'importance eu égard à la faible épaisseur de la couche d'huile. Pour obvier à cette cause d'erreur, voici la marche que j'ai suivie. Pour obtenir le flux correspondant à une excentricité donnée, 20 millimètres par exemple, j'ai placé successivement le cylindre intérieur dans quatre positions différentes séparées par des arcs de 90°, en maintenant toujours entre les axes la même distance de 20 millimètres; j'ai déterminé pour chaque position la *durée d'écoulement* et j'ai comparé la moyenne des quatre durées ainsi obtenues à la *durée d'écoulement* qui a été trouvée dans le cas des cylindres concentriques.

193. Le tableau suivant contient les résultats d'une série d'expériences exécutées de la manière que je viens d'indiquer. Les nombres qui expriment les *flux observés*, sont des nombres inversement proportionnels aux *durées d'écoulement* directement fournies par l'expérience.

Flux transmis par l'huile d'olive.

DISTANCE DES AXES en millimètres	VALEUR OBSERVÉE du flux.	VALEUR CALCULÉE.	DIFFÉRENCE.
0	1000	1000	
17,5	1145	1127	$+\frac{1}{60}$
20	1172	1169	$+\frac{1}{390}$
23	1283	1250	$+\frac{1}{38}$
25	1379	1330	$+\frac{1}{28}$
27	1504	1479	$+\frac{1}{60}$
30	1755	1729	$+\frac{1}{67}$

194. Après avoir déterminé, comme je viens de le dire, la loi du mouvement lent transmis par l'huile d'olive, j'ai fait une autre série d'expériences pour établir la loi du mouvement incomparablement plus rapide qui se propage à travers un électrolyte. Je me suis servi pour ces nouvelles expériences d'un vase à fond de gomme laque absolument semblable à celui que j'ai décrit plus haut ; seulement j'ai remplacé les électrodes cylindriques de zinc par des électrodes en cuivre de mêmes dimensions et j'ai substitué à l'huile d'olive une dissolution de sulfate de cuivre. J'ai fait varier, comme dans le cas de l'huile, la distance des électrodes cylindriques, et pour chacune des positions diverses du cylindre intérieur j'ai mesuré la résistance de l'anneau liquide.

195. Je me suis servi pour cette mesure de la méthode du galvanomètre différentiel employée par M. Edmond Becquerel dans ses recherches sur la conductibilité des liquides. Cette méthode étant bien connue, il me suffira d'indiquer en quelques mots de quelle manière je l'appli-

que au cas particulier dont nous nous occupons. Je prends un élément de Daniell et j'établis entre ses pôles une communication au moyen de deux branches de circuit, qui sont composées de la manière suivante : l'une de ces branches comprend l'anneau liquide dont je veux mesurer la résistance et l'un des fils du galvanomètre différentiel ; la seconde branche se compose du deuxième fil du galvanomètre et d'une série de bobines ou de fils de résistances connues. Les communications étant établies de telle manière que les courants dérivés, qui traversent les fils du galvanomètre, sollicitent l'aiguille dans des directions opposées, il est clair que ces courants ont la même intensité lorsque l'aiguille se maintient à zéro, et qu'alors la résistance de l'anneau liquide doit être égale à la résistance connue des bobines introduites dans l'autre partie du circuit. Lors donc qu'on veut déterminer la résistance d'un anneau liquide donné, il suffit de trouver par tâtonnement une série de bobines ou de fils qui ramène à zéro l'aiguille du galvanomètre. Un rhéostat serait d'un emploi beaucoup plus commode que la série de bobines numérotées dont je parle, mais les instruments de ce genre, que j'ai eus à ma disposition, m'ont paru tellement imparfaits, que j'ai renoncé à m'en servir.

196. La plupart des physiciens qui ont étudié la conductibilité de la dissolution de sulfate de cuivre ont trouvé que ce liquide ne se polarisait point et n'offrait pas de *résistance au passage* appréciable, lorsque les électrodes étaient en cuivre. J'ai obtenu, je ne sais pourquoi, un résultat différent. Toutes les dissolutions de sulfate de cuivre sur lesquelles j'ai opéré se sont très-nettement polarisées et j'ai constaté que la résistance au passage pouvait, dans certains cas, acquérir une valeur considérable relativement à la résistance totale du liquide. Cela n'arrive pas généralement lorsqu'on opère sur des colonnes cylindriques d'une petite section et d'une assez grande longueur, et que le mouvement se propage d'une base à l'autre parallèlement à

l'axe, parce qu'alors la résistance propre du liquide est considérable; mais lorsque la transmission de l'électricité s'effectue, comme dans mes expériences, dans des directions perpendiculaires à l'axe du cylindre liquide, la résistance propre de ce cylindre peut être très-petite et la résistance au passage peut devenir relativement importante; pour éviter qu'il en fût ainsi, j'ai employé des dissolutions très-étendues et je n'ai donné que 15 à 16 millimètres d'épaisseur à la couche liquide. Par ces moyens, j'augmente la résistance propre du liquide sans augmenter, du moins dans le même rapport, la résistance au passage, et cette dernière résistance devient négligeable par rapport à l'autre.

197. Pour tenir compte des inégalités d'épaisseur et même des inégalités de composition que peut présenter la couche liquide, je donne successivement quatre positions différentes à l'électrode intérieur, comme je l'ai indiqué précédemment, n° 192, je prends la moyenne des quatre résistances correspondant à ces positions et je compare cette moyenne à la résistance obtenue dans le cas où les électrodes sont concentriques.

198. Le tableau suivant contient les résultats d'une série d'expériences exécutée de cette manière. Les nombres qui expriment les flux sont inversement proportionnels aux valeurs des résistances obtenues par l'observation directe.

Flux transmis par une dissolution de sulfate de cuivre.

DISTANCE DES AXES en millimètres.	VALEUR OBSERVÉE du flux.	VALEUR CALCULÉE.	DIFFÉRENCE.
0	1000	1000	
17,5	1111	1127	$-\frac{1}{70}$
20	1162	1169	$-\frac{1}{233}$
23	1232	1250	$-\frac{1}{69}$
25	1319	1330	$-\frac{1}{120}$
27	1470	1479	$-\frac{1}{163}$
30	1714	1729	$-\frac{1}{115}$

199. Lorsque j'ai exécuté les expériences dont je viens d'indiquer les résultats, je ne connaissais pas la formule mathématique qui exprime la grandeur du courant transmis, en fonction des rayons des cylindres électrodes et de la distance de leurs axes. Depuis cette époque, l'un des savants rédacteurs des *Annales télégraphiques,* M. Blavier, a eu l'obligeance de rechercher et de me faire connaître cette formule qui se déduit par un calcul assez simple de la théorie de la propagation dans un plan établie par M. Kirchhoff. Voici cette formule, à l'aide de laquelle j'ai obtenu les nombres inscrits dans la colonne des tableaux (n°s 187, 193 et 198) qui a pour titre *Valeur calculée :*

$$= k \log \frac{R^2 + r^2 - \alpha^2 + \sqrt{(R + r + \alpha)(R + r - \alpha)(R - r + \alpha)(R - r - \alpha)}}{R^2 + r^2 - \alpha^2 - \sqrt{(R + r + \alpha)(R + r - \alpha)(R - r + \alpha)(R - r - \alpha)}},$$

ρ représente la résistance du liquide, c'est-à-dire une quantité inversement proportionnelle au courant qui le traverse quand on suppose que l'on maintient l'un

des électrodes à la tension 1 et l'autre à la tension zéro,

R et r représentent les rayons des cylindres électrodes,

α est la distance des axes,

k est un coefficient proportionnel à la conductibilité du liquide.

200. L'on voit d'abord à l'inspection du tableau (n° 198) que l'intensité du courant transmis dans le cas de l'électrolysation est telle que l'indique la théorie d'Ohm développée par M. Kirchhoff. Ce dernier physicien a constaté par des observations directes (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XL, p. 115) que les lignes d'égale tension ont réellement la forme que la théorie indique, mais je ne crois pas qu'il ait soumis au contrôle de l'expérience la loi qui exprime l'intensité du courant; les résultats que j'ai obtenus offrent donc une vérification de l'hypothèse d'Ohm dans des conditions nouvelles.

201. Le tableau du n° 193 fait voir que la propagation lente qui s'effectue à travers l'huile d'olive est soumise à la même loi que la transmission infiniment plus rapide des courants proprement dits. Cette identité de marche avait été déjà établie pour le cas de la propagation linéaire (nos 1 et 2); on voit qu'elle subsiste, lorsque la propagation s'opère dans un plan.

202. Enfin, et c'est là le résultat le plus important, on voit par le tableau du n° 187 que la formule qui exprime la loi de la propagation représente d'une manière très-satisfaisante les charges obtenues dans le cas de la condensation. Ainsi la proposition générale formulée au commencement de ce Mémoire, n° 157, se trouve justifiée pour les condensateurs cylindriques excentriques aussi bien que pour les condensateurs cylindriques concentriques.

§ II. — Condensateurs plans.

203. Les condensateurs plans sont ceux que l'on a le plus étudiés jusqu'ici et l'on est accoutumé à les considérer comme les plus simples de tous; cependant leur théorie est beaucoup plus complexe que celle des condensateurs cylindriques. Lorsqu'un cylindre électrisé se trouve placé dans un autre cylindre maintenu en communication avec la terre, on peut, comme nous l'avons vu, admettre sans erreur notable que l'influence du cylindre intérieur s'exerce exclusivement sur le cylindre qui l'enveloppe, du moins quand la longueur commune des deux cylindres est beaucoup plus grande que leurs diamètres. En effet, le cylindre intérieur ne peut exercer d'action sur l'enceinte environnante que dans la direction des bases ouvertes du tuyau cylindrique extérieur et cette action est assez petite pour qu'on puisse la négliger. Quand, au contraire, on considère l'action d'un disque électrisé A sur un autre disque B maintenu en communication avec le sol, il n'est plus possible en général de faire abstraction de l'action que le disque A exerce sur l'enceinte, cette action pouvant être beaucoup plus considérable que celle du disque A sur le disque B. Dans le cas des condensateurs cylindriques la charge *influençante* et la charge *influencée* sont toujours égales (du moins quand le cylindre intérieur est le cylindre *influençant*); il n'y a par conséquent qu'une seule quantité à rechercher. Dans le cas des condensateurs plans au contraire la charge *influençante* et la charge *influencée* sont différentes et doivent être déterminées séparément. Ajoutons que, d'après les vues énoncées au commencement de ce Mémoire, la théorie des condensateurs plans se rattache à celle de la propagation de l'électricité dans l'espace, tandis que la théorie des condensateurs cylindriques dépend uniquement, comme nous l'avons vu, de la théorie de la propagation dans un plan.

ne des questions les plus simples que l'on puisse poser relativement aux condensateurs plans est la suivant[illegible] aceinte étant connue de forme et de grandeur, et le [illegible], dont les dimensions sont données, occupant par r[illegible] t à cette enceinte une position invariable, on suppose que le disque B se déplace de telle manière que la ligne droite passant par le centre des disques reste perpendiculaire à leurs plans; on admet, en outre, que le disque A reste en communication avec une source constante, et que le disque B, ainsi que l'enceinte, soient maintenus à la tension zéro; on se propose de déterminer, 1° la charge *influençante* du disque A; 2° la charge *influencée* du disque B en fonction de la distance variable des deux disques.

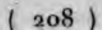
205. Pour ramener ce problème à une question de propagation, il suffit d'imaginer que le diélectrique isolant qui remplit l'enceinte dans le cas du condensateur se trouve remplacé par un milieu doué de conductibilité, mais beaucoup moins conducteur cependant que la substance dont on suppose les disques et l'enceinte formés. Cette hypothèse admise, il ne reste plus qu'à appliquer les lois relatives à la propagation dans l'espace et dans l'état permanent des tensions; au moyen de ces lois on peut toujours déterminer, 1° l'intensité du courant total qui, partant de l'électrode A, se dirige, soit vers l'électrode B, soit vers l'enceinte; 2° l'intensité du courant dérivé qui arrive à l'électrode B; cette détermination, du moins, ne comporte que des difficultés d'analyse. Maintenant s'il est vrai que les lois de la propagation puissent s'appliquer dans tous les cas à l'influence, les intensités du courant total et du courant dérivé que je viens de définir seront respectivement exprimées par les mêmes formules que la charge influençante du disque A et la charge influencée du disque B dans le cas de la condensation. Les expériences dont je vais rendre compte ont eu pour but de reconnaître si cette corrélation existe réellement.

206. Les disques qui ont rempli tour à tour le rôle d'électrodes et celui d'armures dans l'appareil dont je me suis servi sont en cuivre et n'ont que 85 millimètres de diamètre. Ils sont placés dans l'intérieur d'un cylindre de cuivre de 160 millimètres de diamètre et de 180 millimètres de hauteur. Ce cylindre, ouvert à ses deux extrémités, ne forme qu'une enceinte incomplète ; mais je me suis assuré que les disques placés dans l'intérieur prennent, à fort peu près, les mêmes charges que si la longueur du cylindre enveloppant était plus considérable. On peut donc regarder comme négligeables les actions que les disques exercent à travers les bases ouvertes du cylindre-enveloppe sur les parois de la chambre où l'appareil est placé. Dans toutes les expériences, les centres des disques ont été maintenus sur l'axe du cylindre, et leurs plans sont restés perpendiculaires à cet axe. J'ai fait varier leur distance de 4 à 50 millimètres.

207. Dans les recherches relatives à la condensation, l'espace compris entre les disques et le cylindre-enveloppe a toujours été rempli d'air, et j'ai mesuré pour chaque position des disques la *charge influençante* et la *charge influencée* par la méthode de jaugeage employée dans toutes les recherches antérieures. La *fig*. 2 représente une coupe verticale de l'appareil. Le cylindre C est porté sur des pieds de métal F qui le mettent en communication avec le sol, le disque B repose sur des bâtons de gomme laque H, le disque A est soutenu par d'autres petits cylindres de gomme laque I qui s'appuient sur le disque B.

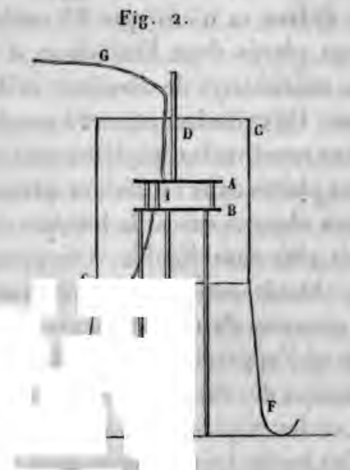
208. Lorsqu'on veut charger l'appareil, il suffit de mettre le disque B en communication avec la terre au moyen du fil E et le disque A en rapport avec la source constante au moyen du fil G ; comme dans les précédentes expériences, cette source constante n'est autre chose que l'électroscope à cadran décrit n° 4.

209. Pour obtenir la *charge influençante*, on charge l'appareil comme je viens de le dire, puis on enlève le fil G



e bstitue un autre fil qui met le disque A en rap-

Fig. 2.



port a écharges. Ces fils sont disposés de manière à pouv ire aisément déplacés par un mouvement de bascule, et on les manœuvre en se servant d'une tige isolante.

210. Comme l'observation du n° 166 est parfaitement applicable au cas dont nous nous occupons maintenant, il n'est pas besoin de connaître la quantité d'électricité qui reste à la fin de chaque opération sur le disque que l'on jauge; mais il est nécessaire de tenir compte de la quantité absorbée par l'électroscope à décharges. Je l'ai fait de la manière indiquée n° 167.

211. Le tableau qui suit contient les résultats d'une série d'expériences. Les nombres inscrits dans la colonne qui a pour titre *Résistance*, sont inversement proportionnels aux nombres de décharges fournies par l'électroscope jaugeur et ont été calculés en prenant pour 10,00 la *résistance* qui correspond à la distance des disques, 10 millimètres. La quantité que ces nombres représentent étant tout à fait analogue à celle que l'on a coutume d'appeler

résistance dans la théorie de la propagation, je la désigne par le même nom.

Résistance dans le cas de l'influence.

Distance du disque.	Résistance.
10^{mm}	10,00
20	15,10
30	17,77
40	18,82
50	20,00

212. Dans les expériences qui ont pour but de déterminer le rapport de la charge *influençante* à la charge *influencée,* il faut en général tenir compte, non-seulement de la quantité d'électricité absorbée par l'électroscope mesureur, mais aussi de celle qui reste à la fin de chaque opération sur le disque que l'on jauge. En effet, cette dernière quantité ayant la même valeur pour le disque influençant et pour le disque influencé, il est clair qu'on ne peut la négliger sans altérer le rapport des charges qui appartiennent aux deux disques; il faut donc ou la mesurer, ou s'arranger pour qu'elle soit très-petite.

213. Pour diminuer l'importance de cette quantité, je suis une marche un peu différente de celle qui a été indiquée plus haut (n° **209**), lorsque je me propose d'obtenir le rapport des charges *influençante* et *influencée.* Dans ce cas, je fais en sorte que la charge qu'il s'agit de mesurer se trouve toujours sur le disque supérieur A; quand ce disque est chargé, je l'enlève par le manche isolant D dont il est pourvu, et je le mets en communication avec l'électroscope mesureur en dehors de l'enceinte cylindrique. De cette manière il ne reste sur le disque que l'électricité *libre,* ou, pour parler plus exactement, que l'électricité retenue par l'influence des parois éloignées de la pièce où l'on opère. Cette quantité aurait pu être aisément mesurée par la mé-

thode du n° 167; mais comme elle n'avait qu'une petite valeur dans les expériences dont je vais citer les résultats, je l'ai négligée.

214. Quand on veut que le disque A soit *influençant*, on charge de la manière indiquée n° 208. Quand, au contraire, le disque A doit être *influencé*, on renverse les communications. On met le disque B en rapport avec la source au moyen d'un fil métallique isolé, et le disque A en rapport avec la terre au moyen d'un autre fil. La charge effectuée, on met de côté ce dernier fil, et l'on enlève le disque A par son manche isolant pour le jauger, comme je l'ai dit tout à l'heure, en dehors de l'enceinte cylindrique. C'est en procédant de cette manière que j'ai obtenu les résultats inscrits dans le tableau suivant.

Rapports de la charge influençante à la charge influencée.

Distance des disques.	Rapport des charges.
mm	
7,5	1,352
10	1,452
13,5	1,754
20	1,933
25,7	2,439
30	3,000

215. Les chiffres contenus dans les deux tableaux précédents (nos 211 et 215?) répondent à la double question posée dans le n° 204. Maintenant, pour reconnaître si réellement les lois de l'influence et les lois de la propagation sont identiques, il ne resterait plus qu'à établir, d'après les principes posés par Ohm, les formules qui doivent représenter le courant total et le courant dérivé correspondant à la charge *influençante* et à la charge *influencée* (n° 205), et à s'assurer si les nombres inscrits dans les tableaux vérifient les formules. Mais comme l'établissement de ces formules comporterait des difficultés d'analyse considérables,

j'ai eu recours de nouveau à la méthode, déjà employée dans ce cas, des condensateurs cylindriques excentriques; j'ai transporté mon appareil (disques et cylindre enveloppant) dans un milieu conducteur, et j'ai déterminé expérimentalement les valeurs du courant total et du courant dérivé correspondant aux diverses positions des disques.

216. Le milieu conducteur que j'ai employé était une dissolution de sulfate de cuivre. Cette dissolution, comme je l'ai fait remarquer n° 196, ne peut transmettre l'électricité sans que les électrodes se polarisent, même lorsque ces électrodes sont en cuivre, et, dans les conditions de mes expériences, la résistance au passage a toujours conservé une valeur relativement considérable, parce que l'électricité se propageait dans les trois dimensions de l'espace, que les électrodes avaient de grandes surfaces, et que, par suite de ces deux circonstances, la résistance propre du liquide était petite. Malgré les divers moyens que j'ai employés pour atténuer la résistance au passage, je n'ai pu la rendre négligeable; j'ai donc été forcé d'en tenir compte, et par conséquent de l'évaluer; mais, comme les recherches auxquelles il a fallu me livrer pour obtenir cette évaluation ont pris un certain développement, et que les résultats obtenus peuvent offrir par eux-mêmes quelque intérêt, je me propose de reprendre ce sujet dans un chapitre spécial, et je vais me borner à indiquer ici d'une manière générale la marche que j'ai suivie.

217. Lorsqu'un électrolyte est interposé dans un circuit parcouru par un courant, l'intensité de ce courant subit une diminution qui provient en général de trois causes distinctes : de la résistance propre du liquide, de la force électromotrice qui résulte de la polarisation des électrodes et d'une résistance particulière qui se produit dans le voisinage immédiat de ces mêmes électrodes. Il est excessivement difficile, peut-être impossible, de faire la part exacte de chacune de ces deux dernières causes; mais cela est tout à

fait inutile pour le but que nous avons maintenant en vue. Nous pouvons convenir d'appeler *résistance au passage* une résistance imaginaire qui, dans les circonstances où l'on opère, produirait l'affaiblissement du courant que l'on obtient effectivement par suite de la polarisation et de la résistance passive dont j'ai parlé. Seulement il faudra se rappeler que cette *résistance au passage* fictive n'a pas, comme la résistance propre du liquide, une valeur invariable, qu'elle dépend d'un certain nombre de circonstances, et notamment de l'intensité du courant.

218. Pour la mesurer, je me suis appuyé sur deux faits d'observation que je vais indiquer.

1° Dans les expériences dont je vais exposer tout à l'heure les résultats, le courant n'a pas été complétement invariable, puisque la résistance totale du circuit dépend de la distance des électrodes et que cette distance a varié de 4 à 50 millimètres. Mais je me suis assuré que, malgré les changements d'intensité résultant du déplacement des disques, la résistance au passage conservait une valeur sensiblement constante.

2° La résistance propre du liquide est liée à la distance des disques par une relation qui n'a rien de simple, lorsque la distance des disques varie entre des limites étendues ; mais quand cette distance reste comprise entre 0 et 10 millimètres, on peut admettre sans erreur notable qu'elle est proportionnelle à la résistance propre du liquide.

En partant de ces deux faits, il est aisé d'obtenir la valeur de la résistance au passage : il suffit pour cela de mesurer, par le procédé qui sera indiqué tout à l'heure, les résistances totales correspondant à deux positions différentes des disques, ceux-ci restant dans les deux cas à une distance plus petite que 10 millimètres. Or j'ai trouvé, comme on le verra plus loin, que pour les distances 4 et 7 millimètres les résistances totales étaient respectivement $1^m,22$ et $1^m,50$; par conséquent si l'on appelle x la résistance au passage

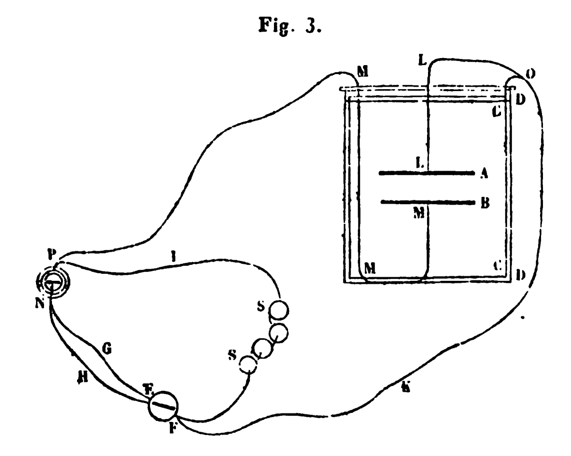
supposée constante et y la résistance propre qui correspondrait à la distance 1 millimètre, l'on a les deux équations

$$1^{m},22 = x + 4y,$$
$$1^{m},50 = x + 7y,$$

qui donnent $0^{m},85$ pour la valeur de la résistance au passage.

219. Maintenant, pour mesurer la résistance totale de l'électrolyte, je me suis servi de la méthode du galvanomètre différentiel déjà employée dans le cas des condensateurs cylindriques excentriques. La disposition des appareils est indiquée par la *fig.* 3. Le vase de verre DD qui contient le

Fig. 3.



liquide, les disques électrodes A et B et le cylindre électrode CC sont représentés en coupe verticale ; le surplus de l'appareil est figuré en projection horizontale.

L'un des circuits qui réunissent les deux pôles P et N de la pile se compose de l'un des fils du galvanomètre différentiel, d'une série de bobines et de fils numérotés SS, et des fils complémentaires NGE, PIS.

Le deuxième circuit comprend le second fil du galvano-

mètre, l'électrolyte et les fils complémentaires NHE, FKO, OC, OLL, MMP; les parties des fils MMM, et LL qui plongent dans le sulfate de cuivre sont recouvertes de gutta-percha. Les fils qui servent à compléter les deux circuits ont des résistances telles, que l'aiguille du galvanomètre EF se tient à zéro quand il n'y a pas de fils numérotés introduits dans l'embranchement PISF, et que les disques A et B sont en contact immédiat; une disposition qu'il est facile d'imaginer permet de faire varier à volonté la distance de ces disques.

220. Pour obtenir la valeur de la résistance qui correspond à une distance donnée des disques, il suffit de trouver par tâtonnement une série de bobines ou de fils de résistance connue qui, placée en SS, ramène à zéro l'aiguille du galvanomètre. En procédant de cette manière, j'ai obtenu les résultats consignés dans le tableau suivant. La colonne A contient les nombres directement fournis par l'observation : ce sont les longueurs en mètres des fils introduits en SS. Ces fils avaient environ $\frac{1}{10}$ de millimètre de diamètre. D'après ce qui a été dit, les nombres de la colonne A représentent la somme des deux résistances de l'électrolyte, la résistance propre du liquide et la résistance au passage. Cette dernière résistance ayant pour valeur 0,85 d'après le calcul du n° 218, il a suffi de retrancher ce nombre de ceux qui expriment les résistances totales, pour obtenir les résistances propres du liquide qui sont inscrites dans la colonne B. Enfin les nombres de la colonne C proportionnels à ceux de la colonne B ont été calculés en représentant par 10,00 la résistance propre que présente le liquide, lorsque les disques A et B sont placés à 10 millimètres de distance l'un de l'autre.

Résistances dans le cas de la propagation.

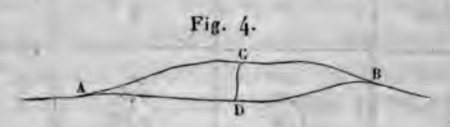
DISTANCE DES DISQUES en millimètres.	RÉSISTANCES		
	A	B	C
	m	m	m
4	1,22	0,37	4,11
7	1,50	0,65	7,22
10	1,75	0,90	10.00
20	2,20	1,35	15,00
30	2,40	1,55	17,22
40	2,55	1,70	18,88
50	2,65	1,80	20,00

221. La résistance totale de l'électrolyte ayant été mesurée, comme je viens de le dire, il ne me restait plus qu'à rechercher le rapport du courant total au courant dérivé qui part du disque B et arrive au disque A. Pour cette recherche il n'était plus possible d'employer le procédé d'observation qui vient d'être indiqué, en raison de la condition qu'il fallait remplir de maintenir constamment à la même tension le disque A et le cylindre enveloppant CC. D'après l'énoncé du problème n° **204**, ce disque et ce cylindre, qui peuvent être considérés comme deux parties d'une même électrode, devraient être à la tension zéro; mais, comme on le sait, l'intensité du courant transmis entre deux points donnés d'un circuit dépend exclusivement de la différence des tensions qui appartiennent à ces points; on peut donc supposer que les tensions du disque A et de l'enceinte CC soient quelconques, pourvu qu'elles ne diffèrent pas l'une de l'autre. Pour obtenir le rapport du courant total au courant dérivé, en satisfaisant à cette condition, j'ai eu recours à un procédé d'observation que l'on a coutume de désigner sous le nom de méthode du *Pont de*

Wheatstone. Comme cette méthode n'est pas généralement mentionnée dans les Traités de Physique français, je rappellerai en quelques mots le principe très-simple sur lequel elle repose.

222. Imaginons que deux points A et B (*fig.* 4), main-

Fig. 4.



tenus à des tensions électriques différentes, soient mis en communication par deux branches de circuit ACB et ADB, et supposons que les deux points C et D soient réunis par un troisième conducteur CD; si les points C et D sont choisis de telle manière qu'il n'y ait pas de courant dans le conducteur CD (auquel on a donné le nom de *pont*), l'on aura la proportion

$$AD : AC :: BD : BC,$$

en représentant par AD, AC, BD et BC les résistances des parties de circuit que désignent les mêmes lettres. En effet, si nous appelons t la tension du point A, t_1 la tension commune des points C et D et t_2 la tension du point B, les courants qui circulent dans les embranchements ACB et ADB pourront être exprimés indifféremment, le premier par $\frac{t-t_1}{AC}$ ou $\frac{t_1-t_2}{BC}$, le second par $\frac{t-t_1}{AD}$ ou $\frac{t_1-t_2}{BD}$; l'on aura par conséquent

$$\frac{t-t_1}{AC} : \frac{t-t_1}{AD} :: \frac{t_1-t_2}{BC} : \frac{t_1-t_2}{BD}$$

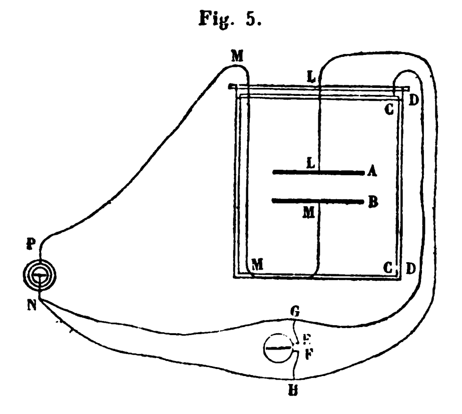
ou

$$AD : AC :: BD : BC.$$

223. Maintenant il est aisé de voir comment ce principe peut être appliqué aux recherches dont nous nous occupons; seulement il faut définir ce que l'on doit entendre par les

mots *résistances partielles* de l'électrolyte : pour une position donnée des disques A et B (*fig.* 3), les courants partiels qui arrivent soit au disque A, soit au cylindre CC, ont des valeurs déterminées, et si l'on suppose que l'électrolyte soit supprimé et que l'on mette le disque B en communication avec le disque A et avec l'enceinte CC par le moyen de deux fils métalliques, il est évident qu'il sera toujours possible de choisir ces fils de telle manière que les courants reçus par le disque et par l'enceinte conservent respectivement les valeurs qu'ils présentaient lorsque la communication était établie par l'intermédiaire de l'électrolyte. Or l'on peut dire que les *résistances partielles* qui correspondent au disque et à l'enceinte sont les résistances des fils qui pourraient être substitués à l'électrolyte sans que les intensités des deux courants dérivés changeassent de valeur. Cette définition posée, l'application de la méthode du pont de Wheatstone ne présente aucune difficulté. La *fig.* 5 représente la dispo-

Fig. 5.



sition générale des appareils. Comme dans la *fig.* 3 le vase DD qui contient le liquide, et les électrodes A, B et CC, sont représentés en coupe verticale, le surplus de l'appareil est figuré en projection horizontale. L'un des pôles P de la pile communique avec le disque B par le moyen du fil PMM;

le disque A et le cylindre CC sont mis en rapport avec le deuxième pôle N, par le moyen des fils LLHN et CGN; un *pont* est établi entre les points G et H au moyen d'un fil de galvanomètre EF et de deux fils complémentaires EG, FH. Les résistances des fils HLL et GC étant extrêmement petites par rapport aux résistances partielles de l'électrolyte, peuvent être négligées en présence de ces dernières et par conséquent les résistances partielles qu'il s'agit de trouver sont dans le rapport des résistances connues des fils NG et NH. Quand, par exemple, ces fils sont égaux, les deux résistances partielles de l'électrolyte sont égales et par conséquent le courant total est le double du courant dérivé qui passe du disque B au disque A. Au lieu d'attribuer aux disques une série de positions arbitraires et de déterminer par tâtonnement le rapport des longueurs qu'il faut donner aux fils NG et NH pour que l'aiguille du galvanomètre reste à zéro, je trouve plus commode de fixer arbitrairement les longueurs des fils NG et NH et de chercher par tâtonnement à quelle distance il faut placer les deux disques pour ramener à zéro le galvanomètre du *pont*. C'est de cette manière qu'ont été obtenus les résultats consignés dans le tableau suivant :

Rapports du courant total au courant partiel des disques.

Rapport des courants.	Distance des disques en millimètres.
1,333	7,5
1,500	10,5
1,666	13,5
2,000	20,0
2,333	23,0
2,500	25,7
3,000	32,0
4,000	43,0
5,000	51,5

224. La résistance au passage, qui conserve une importance considérable comme nous l'avons vu, dans les expériences qui se rapportent à la détermination de la résistance totale, peut être négligée lorsqu'on se borne à rechercher le rapport des intensités des deux courants dérivés. En général, cette résistance dépend des phénomènes qui se produisent dans le voisinage de l'une ou de l'autre électrode; mais dans le cas particulier dont nous nous occupons, il est aisé de voir que les actions exercées près du disque inférieur B (*fig.* 5) sont absolument sans influence sur les résultats obtenus. En effet, si l'on se reporte à la figure théorique 4 qui m'a servi à exposer la méthode de Wheatstone, il est clair que le rapport cherché des résistances AC et AD est indépendant de toutes les actions qui peuvent se produire au delà du point de bifurcation A. Or dans l'appareil que j'ai employé (*fig.* 5), l'on doit considérer comme surface de bifurcation la couche liquide qui touche l'électrode B; les actions qui s'exercent entre cette couche et la surface métallique ne peuvent donc pas exercer d'influence perturbatrice et l'on n'a à prendre en considération que les actions qui se produisent dans le voisinage de l'électrode opposée, c'est-à-dire du disque A et de l'enveloppe cylindrique C.

225. Maintenant ces actions elles-mêmes sont sans influence appréciable sur les résultats observés. Lorsque le galvanomètre du *pont* se tient à zéro, le disque A et le cylindre C sont nécessairement en équilibre de tension; mais si l'on admet que les forces électromotrices développées par la polarisation au contact du disque A et au contact du cylindre C soient égales entre elles, les couches liquides qui baignent ces deux surfaces métalliques doivent être elles-mêmes en équilibre de tension, en raison de la propriété fondamentale qui sert de définition à la force électro motrice (n° 120), et le principe sur lequel repose la méthode du pont de Wheatstone subsiste comme s'il n'y avait aucune

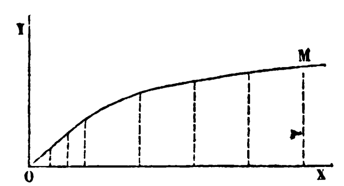
force électromotrice développée dans la partie bifurquée du circuit. Maintenant les forces électromotrices qui résultent de la polarisation du disque A et de l'enceinte C ne sont jamais rigoureusement égales entre elles; mais j'ai constaté que, dans les conditions de mes expériences, elles différaient très-peu l'une de l'autre. Il est donc permis de ne pas tenir compte de la résistance au passage dans les recherches qui ont pour but de déterminer le rapport des courants dérivés.

226. Indépendamment des forces électromotrices qui naissent de la polarisation, il peut arriver qu'une force électromotrice permanente résulte de quelque différence accidentelle dans l'état des surfaces du disque A et de l'enceinte C. L'existence de cette force peut être constatée en plongeant le disque et le cylindre dans une dissolution de sulfate de cuivre et en les faisant communiquer extérieurement l'un avec l'autre par l'intermédiaire d'un fil de galvanomètre. Bien que le disque et le cylindre dont je me suis servi eussent été coupés dans la même feuille de cuivre, ils développaient effectivement dans les conditions que je viens d'indiquer une force électromotrice permanente, dont la valeur n'était pas absolument négligeable. Mais il est aisé d'écarter l'influence perturbatrice d'une telle force. Sa direction étant indépendante de celle du courant de la pile dont on fait usage dans les expériences, il suffit de faire deux observations pour chaque rapport de longueur attribué aux fils régulateurs NG et NH (*fig.* 5), en donnant successivement au courant de la pile deux directions opposées. En opérant ainsi, il est aisé de voir que le courant perturbateur tend à augmenter dans un cas et à diminuer dans l'autre la distance des disques, et que la moyenne des deux distances fournies par l'observation représente la distance que l'on obtiendrait si les forces électromotrices développées par le disque et par l'enceinte au contact du sulfate de cuivre étaient rigoureusement égales entre elles. Les

distances des disques inscrites dans le tableau du n° 223 sont des moyennes obtenues de la manière que je viens d'indiquer.

227. Il nous reste à comparer les résultats des expériences dont je viens de rendre compte. Si l'on prend pour abscisses les distances des disques et pour ordonnées les valeurs des résistances totales inscrites dans la colonne C du tableau n° 220 et qu'on relie par une courbe les points déterminés par ces coordonnées, on obtient la ligne OM tracée (*fig.* 6).

Fig. 6.

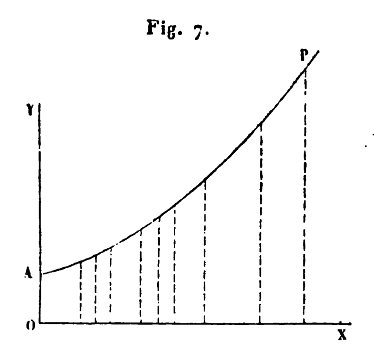


Cette courbe exprime la relation qui existe entre la distance des disques et la *résistance totale du milieu par rapport à la propagation.* Maintenant si l'on trace de la même manière la courbe des *résistances totales par rapport à l'influence* au moyen des données fournies par le tableau du n° 211, l'on reconnaît que les deux courbes se superposent sensiblement. Ainsi la relation qui exprime la résistance totale du milieu en fonction de la distance des disques convient tout à la fois au cas de la condensation et au cas de la propagation.

228 En second lieu, si, prenant toujours les distances des disques pour abscisses, on prend pour ordonnées les valeurs des rapports inscrits dans le tableau du n° 223, on obtient une courbe qui permet de déterminer, pour une distance donnée des disques, le rapport qui existe entre le courant total et le courant dérivé des disques (je continue à appeler *courant total* le courant qui part du disque inférieur B (*fig.* 3), et qui aboutit soit au disque supérieur A, soit au

cylindre enveloppe C, et *courant dérivé des disques* le courant partiel qui se propage du disque B au disque A). La courbe AP (*fig.* 7) a été obtenue comme je viens de le

Fig. 7.



dire : seulement, pour en faire plus nettement ressortir la forme, j'ai multiplié par 10 les valeurs des rapports fournis par le tableau du n° 223. Maintenant l'on peut, d'un autre côté, au moyen du tableau n° 214, construire une autre courbe qui représente pour une distance donnée des disques le rapport de la charge *influençante* à la charge *influencée*. Or si l'on effectue ce deuxième tracé, on trouve qu'il se confond sensiblement avec celui de la *fig.* 7. Ainsi pour une distance déterminée des disques le rapport de la charge *influençante* à la charge *influencée* dans le cas de la condensation est précisément égal au rapport qui existe, dans le cas de la propagation, entre le *courant total* et le *courant dérivé des disques*.

229. L'on voit en définitive que, conformément aux vues exposées dans les premières pages de ce paragraphe, la théorie des condensateurs plans peut se rattacher d'une manière très-simple à la théorie de la propagation dans l'espace.

§ III. — Condensateurs sphériques concentriques.

230. La théorie des condensateurs sphériques concen-

triques est extrêmement simple. Le seul problème que l'on ait à résoudre relativement à cette classe de condensateurs peut être formulé de la manière suivante : Deux sphères concentriques étant données, on suppose que la sphère intérieure de rayon r est mise en communication avec une source constante d'électricité, que la sphère extérieure de rayon R est mise en rapport avec le sol; on se propose d'exprimer la charge de la sphère intérieure en fonction des rayons r et R.

231. Pour obtenir la question de propagation qui correspond à ce problème, il suffit d'imaginer que la substance isolante qui sépare les deux sphères dans le cas de la condensation se trouve remplacée par un milieu doué de conductibilité, mais beaucoup moins conducteur cependant que la substance des sphères. Alors le problème consiste à trouver l'expression de l'intensité du courant transmis de la sphère intérieure à la sphère extérieure et cette dernière question est très-facile à résoudre.

232. Imaginons deux sphères concentriques très-voisines ayant pour rayons x et $x + dx$ (x étant $<$ R et $> r$); la résistance du milieu compris entre ces deux sphères aura pour expression $\frac{k\,dx}{x^2}$, en désignant par k un coefficient constant, et cette résistance sera la différentielle de la résistance totale de l'anneau sphérique compris entre les sphères dont les rayons sont r et x. Cette résistance totale aura donc pour valeur $k\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{x}\right)$; celle de l'anneau compris entre les sphères de rayon r et de rayon R sera exprimée par $k\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R}\right)$, et par conséquent l'intensité du courant transmis d'une sphère à l'autre sera proportionnelle à $\frac{Rr}{R-r}$. Maintenant, d'après le principe que j'ai posé en commençant, la charge obtenue dans le cas de la condensation doit

être proportionnelle à cette même expression $\frac{Rr}{R-r}$; il s'agissait donc de reconnaître par l'expérience si réellement il en est ainsi.

233. Pour cela, j'ai comparé deux à deux six condensateurs sphériques concentriques dont les armures présentent la dimension ci-après :

	SPHÈRE INTÉRIEURE. Diamètre en millimètres.	SPHÈRE EXTÉRIEURE. Diamètre en millimètres
N° 1.	61,5	89
N° 2.	61,5	118,5
N° 3.	61,5	161
N° 4.	90,5	118,5
N° 5.	90,5	161
N° 6.	120,0	161

La sphère intérieure de chaque appareil est soutenue par de petits bâtons de gomme laque qui s'appuient sur la sphère extérieure ; celle-ci est formée de deux parties que l'on peut séparer à volonté pour introduire la sphère intérieure. La partie supérieure présente une ouverture circulaire de 30 millimètres de diamètre, par laquelle on fait passer les fils qui servent soit à charger, soit à décharger la sphère intérieure.

234. J'ai chargé successivement les six appareils en les mettant en communication avec une même source d'électricité et j'ai jaugé la charge accumulée sur la sphère intérieure en procédant absolument de la même manière que pour les autres classes de condensateurs précédemment étudiés. Il n'est pas besoin, pour la raison indiquée n° **166**, de connaître la quantité d'électricité qui reste à la fin de chaque opération sur la sphère que l'on jauge, il faut seule-

ment tenir compte de celle qui est absorbée par l'électroscope à décharges n° 167.

235. Voici les résultats obtenus :

DÉSIGNATION des condensateurs.	CHARGES JAUGÉES.	RAPPORT DES CHARGES	
		jaugées.	calculées.
N° 5......	16		
N° 6......	35	0,457	0,438
N° 3......	7,5		
N° 6......	35	0,214	0,211
N° 4......	27		
N° 6......	32,6	0,828	0,812
N° 1......	13		
N° 6......	30	0,433	0,424
N° 2......	10		
N° 5......	16,4	0,609	0,618

Les différences qui existent entre les rapports des charges jaugées et ceux des charges calculées sont petites eu égard à l'imperfection des procédés de mesure, et l'on voit par conséquent que les formules déduites de la théorie de la propagation peuvent s'appliquer à la condensation dans le cas des condensateurs sphériques.

Résumé et Conclusions.

236. Les résultats d'expérience exposés dans ce Mémoire font voir que la théorie de la propagation déduite de l'hypothèse d'Ohm peut servir à résoudre toutes les questions relatives à la distribution de l'électricité dans les condensateurs sphériques, cylindriques et plans; je crois que l'on peut admettre sans témérité que la même théorie est également applicable aux condensateurs de toutes formes.

237. L'on peut définir d'une manière générale un condensateur électrique en disant que c'est *un système formé 1° d'un corps conducteur de forme quelconque; 2° d'une enceinte conductrice aussi de forme quelconque qui enveloppe le conducteur; 3° d'un milieu isolant qui sépare le conducteur de son enceinte.* Or je regarde comme certain que tous les condensateurs compris dans cette définition jouissent des propriétés que nous avons constatées sur une série de cas particuliers et je vais résumer ici ces propriétés.

238. Nous supposerons d'abord que la charge de l'appareil s'effectue en mettant le conducteur intérieur en communication avec une source constante et l'enceinte en communication avec le sol; dans cette supposition la distribution de l'électricité peut toujours être complétement déterminée au moyen des trois propositions ci-après :

1° La quantité d'électricité accumulée sur l'armure intérieure est rigoureusement égale à la charge de signe contraire développée par influence sur l'armure extérieure.

2° Si nous admettons que le milieu isolant qui sépare les deux armures soit remplacé par un milieu doué de conductibilité, mais beaucoup moins conducteur cependant que la substance qui forme les armures, et si nous supposons que ces armures devenues des électrodes soient maintenues à des tensions différentes (l'une à la tension 1 par exemple et l'autre à la tension zéro), la loi mathématique qui exprime alors la grandeur du flux transmis d'une électrode à l'autre représente aussi la quantité totale d'électricité qui s'accumule sur l'une ou l'autre des deux armures lorsque le milieu interposé est isolant. Pour appliquer à la condensation la formule qui se rapporte à la propagation, il suffit de changer la signification d'une constante.

Je suppose que le milieu conducteur interposé dans le cas de la propagation possède une conductibilité beaucoup moindre que celle des électrodes; cette condition se traduit

analytiquement en exprimant que chacune des électrodes est une surface d'égale tension.

3° Si, dans l'hypothèse d'un milieu conducteur placé entre les armures devenues des électrodes, nous cherchons le rapport qui existe entre le courant partiel qui aboutit à une portion déterminée *k* de l'une des électrodes A et le courant total que reçoit cette même électrode, ce rapport est précisément le même qui existe dans le cas de la condensation entre la quantité d'électricité distribuée sur la partie *k* de l'armure A et la quantité totale d'électricité accumulée sur cette armure entière.

239. J'ai supposé jusqu'à présent que la charge du condensateur s'effectuait en faisant communiquer l'armure intérieure avec la source électrique et l'armure extérieure avec le sol. Lorsque l'on établit les communications dans l'ordre inverse, l'on opère en réalité sur deux condensateurs, l'un formé par les deux armures de l'appareil employé, l'autre formé par l'armure extérieure de ce même appareil et par l'ensemble des conducteurs environnants; par rapport à ce dernier condensateur l'armure extérieure de l'appareil devient une armure intérieure. Le cas dont il s'agit est en définitive celui d'un condensateur formé de trois armures, d'une armure intérieure, d'une armure moyenne qui enveloppe la première, et d'une armure extérieure qui enveloppe la seconde. Or la charge d'un tel condensateur peut être obtenue de la même manière que celle des condensateurs à deux armures, en tenant compte des propriétés suivantes qui résultent des expériences des n°s 174 et 175.

240. Lorsque l'on charge un condensateur à trois armures en mettant l'armure moyenne en communication avec la source électrique et les deux autres armures en communication avec le sol, 1° la charge *influencée* de l'armure intérieure est rigoureusement égale à la charge *influençante* que recevrait cette armure si on la mettait en

rapport avec la source et qu'on fît communiquer avec le sol l'armure moyenne; 2° la charge accumulée sur l'armure moyenne est égale à la somme des quantités d'électricité développées par l'influence sur les armures intérieure et extérieure. Chacune de ces quantités a d'ailleurs la même valeur que si l'influence de l'armure moyenne s'exerçait exclusivement sur l'une des deux autres armures. Cette valeur peut être calculée par conséquent d'après les principes qui se rapportent aux condensateurs à double armure.

241. Ce qui vient d'être dit des condensateurs à armure triple pourrait être aisément étendu au cas général où le nombre des armures serait quelconque. L'on voit donc que tous les problèmes relatifs à la distribution de l'électricité peuvent être ramenés, au moyen des propositions qui précèdent, dans le domaine de la théorie de la propagation et que leur solution ne comporte plus que des difficultés d'analyse.

242. Le résultat général des recherches dont j'ai rendu compte dans ce Mémoire s'accorde parfaitement avec les vues de M. Faraday. Cependant je crois devoir faire remarquer que l'exactitude de ces vues ne me paraît pas encore complétement démontrée. L'illustre auteur des *Recherches expérimentales* a parfaitement mis en évidence l'égalité des charges *influençante* et *influencée*, et sur ce point je n'ai fait que vérifier dans des conditions différentes, et par une méthode nouvelle, un résultat déjà établi. Mais je ne crois pas que M. Faraday ait fait aucune expérience dans le but de démontrer que les lois mathématiques qui expriment la charge d'un condensateur de forme et de dimensions connues se confondent avec les lois qui représentent le flux transmis, lorsque le diélectrique est remplacé par un milieu conducteur. A l'époque où il a publié son beau travail sur l'induction statique, toute vérification expérimentale du fait dont il s'agit eût été à peu près impossible, attendu que les lois de la propagation elles-mêmes étaient alors généra-

lement inconnues. La théorie d'Ohm avait déjà été imprimée en Allemagne, mais elle avait échappé à l'attention des savants, même en Angleterre. Si donc M. Faraday affirme que toute théorie mathématique suffisante doit embrasser les phénomènes de *conduction* et *insulation* (n° 184), c'est qu'il regarde comme établi que ces deux classes de phénomènes n'en forment réellement qu'une. Or c'est ce point qui ne me paraît pas même aujourd'hui complétement mis hors de doute. Si la propagation par voie d'influence et la propagation par voie de conductibilité sont deux phénomènes identiques, il est bien évident qu'ils doivent être régis par les mêmes lois. Mais la réciproque n'est pas nécessairement vraie : on peut concevoir que la même théorie s'applique à deux phénomènes distincts. Je ne veux donc tirer de mes expériences d'autre conséquence que celle qui me paraît en résulter rigoureusement, savoir que les mêmes formules peuvent exprimer les lois de la condensation et celles de la propagation. Je n'oserais pas affirmer que la nature intime de ces deux phénomènes soit la même. Je dirai même que quelques résultats d'expériences, qui n'ont pas encore été suffisamment analysés, me porteraient à douter de leur complète identité.

SUR LA DÉTERMINATION DES TEMPÉRATURES ET DES PRESSIONS DANS LES ASCENSIONS AÉROSTATIQUES;

PAR M. V. REGNAULT.

Les instruments que l'on emploie habituellement pour observer les températures et les pressions dans les diverses couches atmosphériques que traverse un aérostat, sont d'une observation et d'un maniement difficiles dans les conditions

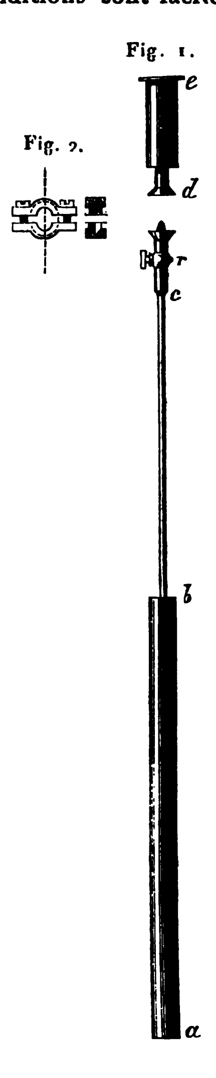
exceptionnelles où l'observateur est placé. Le baromètre à mercure est fragile, sa verticalité est douteuse, la colonne mercurielle oscille continuellement, et l'on ne peut observer qu'un seul de ses ménisques. Le baromètre anéroïde est moins fragile, l'observation en est facile; mais ses indications sont incertaines pour les grandes variations de pression, parce que l'instrument subit alors, très-souvent, un dérangement dans son échelle. Enfin, ces instruments ne donnent des indications précises que lorsqu'ils sont maniés par un expérimentateur habile, et à condition que celui-ci ne sera pas distrait par la nouveauté du spectacle qui s'offre à ses regards, et qu'il n'aura pas à s'occuper de la manœuvre du ballon.

Il m'a paru utile de chercher une méthode d'expérimentation qui pût être pratiquée, avec sûreté, par un aéronaute quelconque, et qui n'exigeât ni observation, ni résultats numériques à enregistrer. Je pense que la méthode que je vais décrire brièvement satisfait à toutes ces conditions.

La *fig.* 1 représente un thermomètre à air; il se compose d'un tube *ab* en métal mince, laiton ou argent, de 20 centimètres de longueur et de 15 millimètres de diamètre. Ce tube est fermé en *a*; il se termine en *b* par un tube capillaire et métallique *bc*, muni d'un robinet *r*. Au-dessus de ce robinet s'ajuste, à l'aide d'un joint à vis (*fig.* 2) semblable à ceux que j'emploie souvent dans mes appareils, un tube court *de* rempli de fragments de chlorure de calcium. Le tube *de* a une petite ouverture en haut, de sorte que le tube *ab* communique librement avec l'air extérieur quand le robinet *r* est ouvert; mais il ne peut y pénétrer que de l'air parfaitement desséché.

Supposons vingt tubes, semblables à celui que je viens de décrire, fixés sur une même planchette, de façon que les réservoirs *ab* soient au delà de la planche, et seulement en contact avec l'air ambiant, les tubes capillaires étant seuls assujettis sur la planchette, et les robinets à la portée de

l'aéronaute. Ces conditions sont faciles à réaliser quand



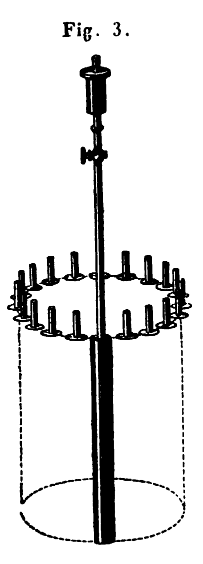
l'aérostat s'est élevé au-dessus des obstacles terrestres. Les réservoirs des thermomètres à air ne seront pas influencés par le voisinage de l'aéronaute; on peut d'ailleurs les éloi-

gner de la nacelle autant que l'on veut en donnant une longueur suffisante aux tubes capillaires *cb*.

L'ensemble de ces vingt tubes, qui sont tous numérotés, formera le *système thermométrique*.

Pour éviter les accidents au moment de la descente ou dans le transport, il est préférable de disposer les tubes cylindriquement comme le montre la *fig.* 3, les tubes capil-

Fig. 3.



laires *bc* étant seuls fixés autour d'un axe central, et les tubes réservoirs *ab* restant dans l'air libre. Le système se place alors, pour le transport, dans un étui en métal, et on ne le fixe à la nacelle qu'après le départ. Au moment de la descente, on replace le système dans son étui.

Le *système barométrique* se compose de vingt tubes semblables à ceux du système thermométrique; mais leurs réservoirs restent constamment plongés dans de la glace fondante pendant l'excursion aérostatique. A cet effet, on se sert d'une cuve en fer-blanc, ou en laiton, ABCD (*fig.* 4, 5), dans laquelle les vingt réservoirs sont disposés parallèlement,

sur deux rangées, ou suivant un cylindre comme dans la

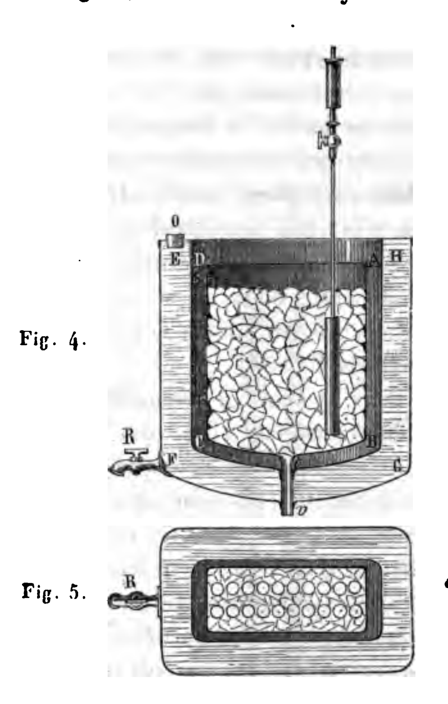


Fig. 4.

Fig. 5.

fig. 3. Cette cuve est remplie de glace fondante au départ. Une large tubulure *tv* permet l'écoulement de l'eau provenant de la fonte de la glace. Mais il faut préserver la glace d'une fonte trop rapide dans les hautes températures, et surtout d'un abaissement au-dessous de 0° dans les températures basses qui règnent dans les régions supérieures de l'atmosphère. Pour cela, la cuve à glace ABCD est placée à l'intérieur d'une cuve annulaire EFGH remplie d'eau tiède au départ. L'intervalle entre les deux cuves est rempli d'un corps mauvais conducteur de la chaleur, de coton ou de braise de charbon. Dans ces conditions l'aérostat pourra voyager pendant plusieurs heures dans des régions où la température sera à — 25° ou à

— 30° sans que l'eau de la cuve manchon descende à 0°. En tous cas, pour plus de sûreté, on emportera un flacon rempli de fragments de chaux vive, de potasse caustique, ou même de l'eau très-chaude que l'on utilisera comme lest, et l'on élèvera au besoin la température de l'eau du manchon, en y introduisant ces matières par la tubulure O.

L'appareil à glace sera placé dans l'intérieur de la nacelle; son volume n'est pas considérable, et son poids ne sera pas une gêne pour l'ascension aérostatique, car il constitue une partie du lest, dont on se servira utilement pour modérer la descente, en faisant écouler l'eau du vase manchon par le robinet R.

Supposons les deux systèmes convenablement installés, tous les robinets étant ouverts. L'aérostat est en marche : pour déterminer, à un moment quelconque, la température et la pression dans la couche atmosphérique où il se trouve, l'observateur ferme *simultanément* les robinets des tubes n° 1 des deux systèmes. Il en fera autant à toutes les stations où il trouvera intérêt à faire une détermination. C'est à cette opération très-simple que se bornera tout son travail.

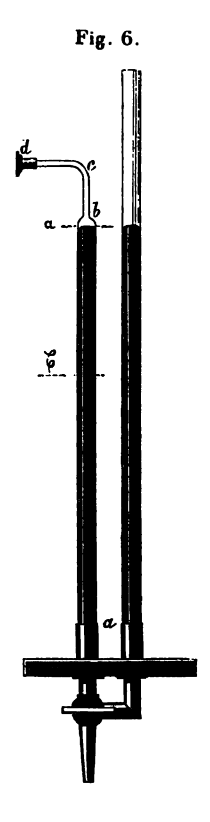
Le moment des déterminations ne doit pas être quelconque; en général on choisira ceux où le ballon n'a pas une grande vitesse ascendante ou descendante, ce qu'on reconnaît facilement au mouvement d'une simple feuille de papier attachée par un fil à l'un des cordages de la nacelle. Quand le ballon monte, la feuille de papier baisse et se colle contre le cordage; quand le ballon descend, la feuille se soulève, au contraire, et l'on juge de la vitesse de la descente par l'amplitude de l'écart. Les moments les plus favorables pour l'observation seront ceux où le ballon, presque en équilibre dans la couche atmosphérique, fait des oscillations dont l'existence se reconnaît aux mouvements de la feuille de papier.

Après la descente, les appareils sont rapportés au laboratoire du physicien, et celui-ci peut, en un temps très-

court, déterminer avec beaucoup de précision, à la fois, les températures et les pressions barométriques.

Il se sert, à cet effet, d'un manomètre à mercure (*fig.* 6),

Fig. 6.



semblable à ceux que j'emploie fréquemment pour les thermomètres à air. Le tube capillaire *bcd* qui termine le tube *ab* est muni d'une douille en acier *d* qui s'ajuste exactement, à l'aide de la presse à vis (*fig.* 2), sur chacun des robinets *r* des tubes du système barométrique et du système thermométrique, employés dans l'ascension aérostatique. Le tube *ab* porte deux repères, l'un en α, l'autre en ϐ, et l'on a déterminé exactement, par la pesée du

mercure qui les remplit, les capacités v et v' du tube *ab*, comprises entre les niveaux α, β et l'extrémité du tube capillaire *bcd*.

Soient

- x la température inconnue de la couche d'air dans laquelle se trouvaient les tubes n° 1 des deux systèmes au moment de la fermeture de leurs robinets,
- y la pression barométrique, également inconnue,
- V la capacité à 0° du tube n° 1 du système barométrique,
- V' la capacité à 0° du tube n° 1 du système thermométrique.

Le mercure étant amené au niveau α du tube *ab*, sous la pression H de l'atmosphère, un thermomètre placé à côté de *ab* marquant la température t, on ajuste sur le manomètre le tube n° 1 du système barométrique. On enveloppe ce tube de glace fondante, on fait couler du mercure par le robinet R pour dilater convenablement l'air de l'espace v, on reconnaît ainsi si la jonction est hermétique; enfin, on ouvre le robinet du tube n° 1. En versant du mercure dans le manomètre, on ramène le niveau en α, et l'on mesure la différence h des deux colonnes mercurielles. La force élastique de l'air contenu dans l'appareil est donc H — h.

Le poids de cet air est exprimé par

$$\mathrm{V}\frac{\mathrm{H}-h}{760}+v\frac{1}{1+\alpha t}\cdot\frac{\mathrm{H}-h}{760}.$$

Or cet air se compose du volume v d'air sous la pression H et à la température t, qui existait dans le manomètre avant la jonction, et qui est exprimé par $v\cdot\frac{1}{1+\alpha t}\cdot\frac{\mathrm{H}}{760}$; de plus, du volume V d'air et sous la pression y qui remplissait le tube n° 1 au moment de la fermeture du robinet; le poids de cet air est $\mathrm{V}\cdot\frac{y}{760}$.

On a donc

$$V.y + v\frac{1}{1+\alpha t}H = V(H-h) + v\frac{1}{1+\alpha t}(H-h),$$

d'où

$$y = (H-h) - \frac{v}{V}\frac{1}{1+\alpha t}h.$$

Cette équation donnera la pression barométrique inconnue y, mais il faut connaître $\frac{v}{V}$. On le détermine immédiatement sur l'appareil, tel qu'il est monté. On fait écouler le mercure du manomètre jusqu'à ce qu'il affleure en 6, la différence des deux colonnes mercurielles est alors h'; la force élastique de l'air est $H - h'$ et l'on doit avoir

$$V\frac{H-h}{760} + v\frac{1}{1+\alpha t}\frac{H-h}{760} = V\frac{H-h'}{760} + v'\frac{1}{1+\alpha t}\frac{H-h'}{760},$$

ou simplement

$$V(h-h') = \frac{1}{1+\alpha t}[v(H-h) - v'(H-h')].$$

On déduit de là V, et l'on connaît par suite $\frac{v}{V}$.

On procède exactement de la même manière sur le tube n° 1 du système thermométrique; on aura pour celui-ci

$$V'\frac{H'-h''}{760} + v\frac{1}{1+\alpha t'}\frac{H'-h''}{760} = V'\frac{(1+kx)}{1+\alpha x}\frac{y}{760} + v\frac{1}{1+\alpha t'}\frac{H'}{760}$$

ou

$$\frac{1+kx}{1+\alpha x} = \frac{1}{y}\left(H'-h'' - \frac{v}{V'}\frac{1}{1+\alpha t'}h''\right);$$

y est connu par l'expérience sur le tube n° 1 du système barométrique, et $\frac{v}{V'}$ se détermine sur l'appareil de la même manière que nous avons déterminé $\frac{v}{V}$.

Ainsi on déduira x de l'équation qui précède.

Je suis convaincu qu'on obtiendra ainsi les températures et les pressions avec une précision plus grande que par l'observation directe des instruments ordinaires. L'aéronaute ne doit veiller qu'à la fermeture *simultanée* des robinets des tubes de même numéro dans les deux systèmes; et il n'influe pas sur les résultats.

On s'assurera, avant le départ, que les tubes gardent absolument le vide; cela est facile avec le manomètre de la *fig.* 6. Les tubes de métal peuvent être remplacés par des tubes en verre; mais on doit craindre leur fragilité.

Les tubes thermométriques à enveloppe métallique sont d'une construction facile, et j'en ai fait un fréquent usage pour les basses et pour les hautes températures. On n'a pas à craindre un changement de capacité par la variation de la pression : ainsi un thermomètre à air exactement semblable à ceux que je propose pour les ascensions aérostatiques a été enveloppé de glace fondante; on a relevé au cathétomètre les niveaux du mercure dans les tubes du manomètre (*fig.* 6). Ces niveaux n'ont pas changé quand on a fait un vide complet dans le cylindre qui renfermait la glace, et cependant la paroi du tube *ab* n'avait pas $\frac{1}{4}$ de millimètre d'épaisseur.

On peut craindre que ces thermomètres ne soient pas assez sensibles aux variations lentes et continues de la température; mais ils sont évidemment plus sensibles que des thermomètres à mercure, quelque petits que l'on veuille supposer les réservoirs de ces derniers. Je dis de plus qu'ils sont aussi sensibles que les thermomètres métalliques, à moins que ceux-ci ne soient formés par des lames compensatrices très-minces et tournées en spirale; mais dans ce cas les instruments sont tellement mobiles, qu'ils ne peuvent servir que dans un état de repos parfait. Enfin, les thermomètres métalliques ne donnent jamais d'indications certaines. Leurs échelles se déplacent continuellement par les mêmes causes qui déterminent le déplacement du zéro

pour le thermomètre à mercure; mais le déplacement du zéro, qui ne dépasse pas quelques dixièmes de degré sur le thermomètre à mercure, peut atteindre plusieurs degrés sur les thermomètres métalliques.

Je ferai remarquer, en terminant, que nous avons surtout intérêt à connaître la loi que suit la température dans les diverses couches de l'atmosphère *pendant la nuit;* ainsi l'ascension aérostatique qui aurait spécialement cette étude pour objet devrait être faite pendant une nuit calme, par un clair de lune, et le procédé que je propose s'y appliquerait parfaitement.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Note sur la mesure des résistances; par M. Werner Siemens (1).

La moitié environ de cette Note est consacrée à une discussion polémique avec M. Matthiessen, que nous ne reproduirons pas, aucune mention n'ayant été faite dans ces *Annales* des objections que M. Matthiessen avait élevées contre l'unité de mesure des résistances proposée par M. Siemens. Mais on y trouve en outre deux séries de mesures intéressantes, se rapportant l'une à la conductibilité des amalgames, l'autre à l'influence de la température sur la conductibilité.

Les premières expériences démontrent qu'au moins pour les amalgames de zinc, d'étain ou d'argent, la conductibilité est exactement la moyenne des conductibilités du mercure

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXIII, p. 91; juin 1861.

et du métal dissous; en d'autres termes, qu'elle peut se calculer par la formule

$$c' = \left(1 - m\frac{d}{\delta}\right)c + m\frac{d}{\delta}\gamma,$$

où c et d désignent la conductibilité et la densité du mercure, γ et δ celles du métal, et m la proportion de métal contenue dans l'amalgame. On remarque en effet que si l'on mesure c' pour des amalgames de diverse composition et qu'on se serve de cette formule pour calculer la valeur de γ, on trouve un nombre sensiblement constant. Le tableau suivant contient les résultats des expériences relatives aux amalgames de zinc et d'argent. Les lettres m et δ y désignent les grandeurs qui viennent d'être définies; R y représente le rapport de la résistance d'un tube plein d'amalgame à la résistance d'un tube étalon de même température constamment plein de mercure pur. C'est ce rapport qui était la donnée immédiate des expériences. Les premières valeurs de R inscrites dans chaque tableau se rapportent au mercure pur. La conductibilité c du mercure est supposée prise pour unité.

Amalgame de zinc.

R.	m	γ.
1,0323	0,0000	
0,7934	0,0152	11,2
0,8464	0,0076	12,7
0,8870	0,0083	11,2

Amalgame d'argent.

R.	m.	γ.
0,6594	0,0000	
0,6565	0,0004	8,8
0,6448	0,0021	9,3
0,6301	0,0053	7,8

fait sur les amalgames d'étain des expé- dont il ne rapporte pas les résultats. ainsi obtenues pour γ sont suffisamment con- haque métal, mais elles diffèrent extrêmement bilités directement mesurées par le même at solide. On déduit en effet des expériences Thiessen (1), qui paraissent les plus dignes de que les rapports des conductibilités du zinc et à celle du mercure sont exprimés par les nom- et 61,3, et non par les nombres 11,7 et 8,9 qui moyennes des valeurs précédentes de γ. Cette différence semble indiquer que la liquéfaction du qui accompagne la formation d'un amalgame est la un changement de conductibilité au moins aussi que le changement qui résulte d'une liquéfaction lévation de température. Cette remarque a conduit iemens à examiner de nouveau l'influence de la tem- ure et particulièrement de la fusion sur la conducti- des métaux.

seul observateur qui ait déterminé la conductibilité de ues métaux à l'état liquide comme à l'état solide est [atthiessen. Ses expériences ont été relatives seule- au potassium et au sodium, et elles ont établi que pour t l'autre de ces métaux la fusion détermine une dimi- ı brusque et notable de conductibilité. M. Siemens ccupé de l'étain, et ses expériences établissent pour ce l'existence d'un changement énorme de conductibilité empérature de fusion. L'étain fondu a été introduit m tube de verre placé dans un bain de stéarine chaude, a porté à une température supérieure à la fusion et a ensuite laissé refroidir en l'agitant sans cesse par urant d'air. On a mesuré la résistance du tube à

---

(1) yez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIV, p. 255.

[illegible] environs de la tem-
[illegible] correspondant [illegible] du thermomètre
[illegible] terminé par
[illegible] température zéro. On a ainsi obtenu
[illegible] désigne la résistance
[illegible] $\frac{\Delta i}{\Delta t}$ l'accroissement moyen de
[illegible] successifs de température,
[illegible] moyen [illegible] accroissement de résistance dé-
[illegible]

$$i = i_0 + a\Delta t\,.$$

[illegible] respectivement pour Δt les accroissements de [illegible] des diverses expériences.

M. Arndtsen a trouvées pour les autres métaux. La limite relative à l'état liquide ne peut être comparée avec aucune autre. En effet, le seul métal pour lequel α ait été déterminé à l'état liquide est le mercure; mais comme la température de fusion du métal est inférieure à zéro, il en résulte que le point de départ des observations relatives à ce métal n'est en aucune façon comparable au point de départ des observations relatives à un métal solide aux températures ordinaires.

Enfin la Note de M. Siemens contient deux séries d'expériences sur la conductibilité du mercure et du cuivre à diverses températures, dont nous rapportons les résultats. Les lettres ont dans ces tableaux la même signification que dans les précédents.

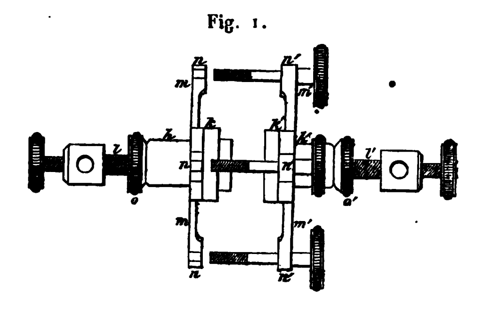
Mercure.

t.	R_t.	$\frac{\Delta R_t}{\Delta t}$.
18°,51	890,73	0,78
0,00	876,18	
28,59	899,73	0,82
27,79	898,69	0,81
42,24	911,55	0,89
41,14	910,49	0,88
40,49	909,23	0,82
59,59	926,24	0,89
57,14	924,10	0,89
55,29	922,40	0,89
97,44	960,45	0,90
97,14	960,01	0,90
	Moyenne...	0,86

de chaleur dégagée par le même fil lorsqu'il se raccourcit d'une quantité égale à l'allongement précédent en soulevant le même poids; 3° la quantité de chaleur dégagée lorsque le fil se raccourcit sans soulever aucun poids. D'après la théorie mécanique de la chaleur, les deux premières quantités doivent être égales entre elles, mais inférieures à la troisième.

Pour apprécier ces quantités de chaleur, M. Edlund s'est servi d'une pince thermo-électrique, de construction particulière, qui mesurait exactement l'abaissement ou l'élévation de température du fil métallique sur lequel on l'appliquait. Elle était formée d'un cristal d'antimoine et d'un cristal de bismuth (non représentés sur la figure) fixés dans deux pièces d'ivoire *h* et *h'* (*fig.* 1) qui étaient engagées

Fig. 1.



elles-mêmes dans deux gros ressorts de laiton *mm*, *m'm'*. Les cristaux communiquaient intérieurement avec les vis métalliques *l*, *l'* et par l'intermédiaire de ces vis avec le galvanomètre. Les trois vis *nn'* servaient à rapprocher l'un de l'autre les deux ressorts *mm*, *m'm'* et à presser ainsi le fil métallique entre les deux cristaux, sans qu'il fût d'ailleurs en contact avec aucune autre partie de l'appareil. M. Edlund considère comme un perfectionnement essentiel la substitution de cristaux définis aux tiges fondues et par suite confusément cristallisées, qui sont ordinairement en usage. La force électromotrice d'un couple bismuth-anti-

ptible de varier beaucoup avec la nature en contact, si dans deux expériences tiges ne sont pas en contact avec le fil nt par les mêmes points, les résultats cune comparabilité et il doit en être ainsi que toujours. Le galvanomètre était d'ail-nomètre à réflexion et à aiguille astatique. llique expérimenté était fixé par sa partie trémité d'une courte barre de fer *a* (*fig.* 2),

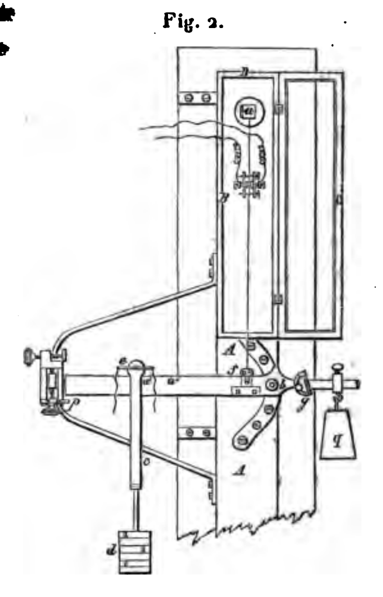


Fig. 2.

lle-même supportée par une forte poutre verti-astrée dans l'embrasure d'une porte. L'extrémité portait une pince d'acier *f* percée d'un trou qui s'engageait entre les deux branches d'une métallique supportée par un levier en bois $a'a''$, our d'un axe horizontal *b*. En faisant passer une par deux trous pratiqués dans les branches de la et par le trou de la pince *f*, on rendait l'extrémité

inférieure du fil solidaire du levier. Un poids q était suspendu au levier de l'autre côté de l'axe b et on lui donnait une position telle, que l'opération précédente pût se faire sans déranger le levier et par conséquent sans donner au fil le moindre allongement. Une pièce de laiton c, qui soutenait un poids d, servait à produire les allongements par l'intermédiaire du levier $a'a''$. A cet effet il suffisait de la poser d'abord au-dessus de l'axe b et de la faire ensuite glisser vers l'extrémité p. Ce mouvement s'effectuait aisément à l'aide d'un fil, la pièce c reposant sur le levier par un galet e et la surface supérieure du levier étant polie avec soin. Le déplacement angulaire du levier s'appréciait au moyen d'un miroir g dans lequel on observait par réflexion l'image d'une échelle divisée verticale. Il était facile d'en déduire la valeur absolue de l'allongement du fil. Les divisions de l'échelle verticale étaient de 1 millimètre; à chaque division correspondait un déplacement angulaire du levier de 47",6 et un allongement du fil de $0^{mm},0114$. La longueur totale des fils étant d'environ $0^{m},590$, on voit que la précision des expériences était assez grande. Enfin pour soustraire autant que possible le fil aux variations accidentelles de température et lui donner une température à peu près uniforme dans toute sa longueur, M. Edlund avait disposé une boîte de verre BC (représentée ouverte sur la figure) tapissée intérieurement de feuilles d'étain.

Pour faire une expérience on faisait rapidement descendre le poids d depuis l'axe b jusqu'à l'extrémité du levier; on notait le déplacement angulaire du levier et l'amplitude de la première excursion de l'aiguille galvanométrique. On prenait cette amplitude pour mesure de l'abaissement de température du fil (1). Lorsque le retour de l'aiguille à

---

(1) Voici comment M. Edlund justifie cette proportionnalité.

Soient x la division de l'échelle qui, à l'époque t, est amenée par réflexion sur le miroir du galvanomètre à coïncider avec le fil vertical de la lunette,

...ition primitive indiquait le retour du fil à la tempé-...ambiante on faisait remonter le poids d jusqu'en b, et

---

...leur de x qui correspond à l'époque $t=0$, où aucun courant ne passe ... le fil du galvanomètre, m le quotient du moment magnétique de l'ai-ille par son moment d'inertie, $2n$ une constante qui dépend des courants ...its développés par le mouvement de l'aiguille dans les parties conduc-... de l'appareil et qui est aussi en raison inverse du moment d'inertie ... l'aiguille, k une autre constante directement proportionnelle à la force ...ectromotrice du couple employé et inversement proportionnelle à la résis-...ance du circuit ainsi qu'au moment d'inertie de l'aiguille, v l'excès de tem-...érature de la pince thermo-électrique à l'époque t. On établira aisément ...équation différentielle

$$\frac{d^2x}{dt^2}+m(x-x_0)+2n\frac{dx}{dt}-kv=0\,(*).$$

D'ailleurs l'excès v variant avec le temps indépendamment de x, par suite du refroidissement du fil, on peut poser, conformément à la loi de Newton,

$$dv+av\,dt=0,$$

d'où

$$v=v_0e^{-at}$$

et l'équation différentielle devient

$$\frac{d^2x}{dt^2}+m(x-x_0)+2n\frac{dx}{dt}-kv_0e^{-at}=0,$$

dont l'intégrale générale est

$$x-x_0=\frac{kv_0e^{-at}}{a^2-2an+m}+e^{-nt}\left(C\cos t\sqrt{m-n^2}+C_1\sin t\sqrt{m-n^2}\right).$$

Comme, à l'époque $t=0$, $x-x_0$ et $\frac{dx}{dt}$ étaient simultanément nuls, les deux constantes C et C_1 sont faciles à déterminer et l'on obtient

$$x-x_0=\frac{kv_0}{a^2-2an+m}\left[e^{-at}+e^{-nt}\left(\frac{a-n}{\sqrt{m-n^2}}\sin t\sqrt{m-n^2}-\cos t\sqrt{m-n^2}\right)\right].$$

Si l'on met dans cette expression pour t la plus petite des valeurs qui ré-

(*) *Voyez* l'établissement d'une équation analogue dans le tome XLI de ces *Annales*, note de la page 392.

on notait pareillement l'élévation de température due au raccourcissement du fil. On produisait un second allongement égal au premier par une seconde chute du poids *d*, mais lorsque l'équilibre de température était rétabli, au lieu de faire remonter de nouveau ce poids vers l'axe, on retirait rapidement la petite tige d'acier qui rendait la pince *f* solidaire du levier $a'a''$; l'extrémité *p* du levier tombait sur l'obstacle qui lui était opposé, comme on le voit sur la figure, et le fil revenant à sa longueur primitive, on notait l'élévation de température correspondante. On observait ainsi les deux variations de température successivement produites par un allongement et un raccourcissement accompagnés d'un travail extérieur (positif dans le cas d'un

---

duisent à zéro la vitesse $\frac{dx}{dt}$, la valeur correspondante de $x - x_0$ sera l'amplitude de la première excursion de l'aiguille et elle sera évidemment proportionnelle à v_0, c'est-à-dire à la variation initiale de la température du fil.

Le raisonnement qui conduit à cette conclusion suppose que le phénomène calorifique, dont le fil est le siége, est d'une durée très-courte, et qu'il est terminé avant que le déplacement de l'aiguille soit devenu sensible. Mais l'expérience fait voir qu'il n'est pas nécessaire que cette condition soit satisfaite en toute rigueur, et qu'on peut élever jusqu'à 6 secondes la durée de la chute du poids, sans que l'excursion initiale de l'aiguille galvanométrique soit sensiblement diminuée.

L'expérience montre également que pour un même fil l'amplitude de la première excursion de l'aiguille galvanométrique est réellement proportionnelle à la quantité de chaleur absorbée ou dégagée dans le fil. Si en effet on détermine par les moyennes de quatre séries d'expériences successives : 1° l'excursion X qui correspond à la chute totale du poids *d*, depuis l'axe *b* jusqu'à l'extrémité du levier ; 2° l'excursion X_1 qui correspond à une chute partielle de *b* en a'; 3° l'excursion X_2 qui correspond à une chute partielle de a' en a''; 4° l'excursion X_3 qui correspond à une chute partielle de a'' jusqu'à l'extrémité du levier, on trouve

$$X = X_1 + X_2 + X_3;$$

et cette relation est le caractère assuré de la proportionnalité des effets aux causes, c'est-à-dire de la proportionnalité des excursions aux quantités de chaleur.

ent, négatif dans le cas d'un raccourcissement) produit du poids par l'allongement ou le raccour- ut lui-même, et une troisième variation produite raccourcissement égal au précédent, mais qu'aucun mécanique extérieur sensible n'avait accompagné, il de la pesanteur correspondant au très-petit dépla- du système formé par le fil et la pince pouvant être devant le travail des deux premières expériences. riations de température sont, pour un même fil, et me même série d'expériences, évidemment propor- elles aux quantités de chaleur dégagées ou absorbées; si l'on voulait évaluer ces quantités de chaleur elles- es ou simplement comparer les quantités dégagées ou rbées par des fils différents, ou par un même fil dans expériences différentes, il serait nécessaire de tenir pte d'un certain nombre d'influences qu'il est à peu impossible d'évaluer. Ainsi il est clair que la manière it la chaleur se communique du fil à la pince dépend la nature du fil et de la pression exercée par la pince sur il. Cette pression exerce même une autre influence : elle ntrarie les changements de longueur de la partie du fil ui est saisie entre les deux branches de la pince, et par uite diminue les variations de température qui ont lieu ans cette partie et qui sont précisément celles que l'expé- ience manifeste.

On pourrait craindre que le frottement du fil contre la pince n'exerçât sur les résultats une influence perturbatrice considérable, par suite de la chaleur qu'il développe. Mais les expériences démontrent clairement qu'il n'en est rien, car elles établissent que les effets calorifiques observés lorsque le fil s'allonge et lorsqu'il se raccourcit en consommant ou en développant un même travail extérieur sont exactement égaux et de signe contraire, ce qui ne saurait avoir lieu si la chaleur dégagée par le frottement venait

dans une expérience diminuer l'abaissement de température dû à l'allongement et dans l'expérience suivante augmenter l'élévation de température due au raccourcissement.

La première série d'expériences a porté sur un fil d'acier (une corde de piano) de $1^{mm},14$ de diamètre. Nous en reproduisons les résultats dans le tableau suivant où u, u', u'' désignent les trois excursions de l'aiguille galvanométrique correspondantes aux trois périodes de l'expérience décrites plus haut.

Charge du levier... 11,848 (1)

	u.	u'.	u''.
	48,0	46,0	97,0
	48,0	43,0	99,0
	45,0	»	91,0
	45,0	49,0	99,0
Moy...	46,5	46,0	96,5

Charge du levier... 6,665

	u.	u'.	u''.
	29,0	25,0	43,5
	26,5	25,0	41,0
	»	30,0	40,0
	31,0	33,5	42,0
	34,0	26,0	»
	26,0	23,0	»
Moy...	29,3	27,1	41,6

(1) L'unité de poids de M. Edlund est la livre suédoise.

Charge du levier... 8,393

	u.	*u'.*	*u''.*
	34,0	28,0	57,0
	35,0	28,0	53,5
	36,5	38,0	53,0
	33,5	30,0	50,0
	34,5	35,0	57,0
	30,0	40,0	56,5
	33,9	33,2	54,5

Charge du levier... 10,242

	u.	*u'.*	*u''.*
	37,0	44,0	74,0
	47,5	40,0	74,0
	40,5	45,0	72,5
	47,0	36,0	75,0
	40,0	44,5	74,5
	41,0	43,5	
Moy..	42,2	42,2	74,0

Charge du levier... 12,758

	u.	*u'.*	*u''.*
	58,0	56,0	122,0
	60,0	50,0	112,0
	56,0	59,0	113,0
	57,0	55,0	117,0
	49,0	54,5	115,5
	»	53,5	117,0
Moy...	56,0	54,7	116,0

alité des valeurs moyennes de u et de u' dans chaque

série d'expériences est le premier fait que l'on remarque à l'inspection de ce tableau. Ainsi la chaleur dégagée par la contraction et la chaleur absorbée par l'allongement sont égales entre elles *lorsque la contraction et l'allongement sont accompagnés de travaux mécaniques extérieurs égaux et de signe contraire*. La proportionnalité de la chaleur dégagée à la charge du levier n'est guère moins facile à constater dans les nombres qui précèdent. Enfin la proportionnalité des allongements aux charges résulte d'une autre série de nombres que nous ne rapportons pas.

Toutes ces conclusions ne contiennent rien de bien nouveau, mais il en est autrement de celle qui se tire de la comparaison des valeurs de u'' avec les valeurs de u et de u'. Les premières sont toujours très-supérieures aux secondes. En d'autres termes, lorsque le fil s'est contracté *sans effectuer de travail mécanique extérieur*, il a dégagé plus de chaleur que lorsqu'il s'est contracté de la même quantité *en soulevant un poids*. Il est facile de voir que l'expression $u'' - \frac{u+u'}{2}$ peut être prise pour mesure de l'excès de la chaleur dégagée dans le premier cas sur la chaleur dégagée dans le second, et les nombres des expériences font voir que cet excès est proportionnel au carré de la charge du bras de levier, ou, ce qui revient au même, puisque l'allongement est proportionnel à la charge, proportionnel au produit de la charge par l'allongement, c'est-à-dire au travail mécanique extérieur effectué dans l'expérience où le fil s'est contracté en soulevant un poids. Ce dernier résultat est entièrement conforme à la théorie.

M. Edlund a encore expérimenté sur un second fil d'acier tout pareil au précédent, sur un fil d'argent de $1^{mm},14$ de diamètre, sur un fil d'argentan de $1^{mm},32$ de diamètre, sur un fil de laiton de $0^{mm},87$ de diamètre, sur un fil de platine de $1^{mm},92$ de diamètre et sur un fil de bronze d'alumi-

nium (1) de 1^{mm},08 de diamètre. Toutes ces expériences ont donné des résultats analogues aux précédents et qu'il nous paraît inutile de rapporter en détail. On peut donc, avec M. Edlund, formuler les lois générales suivantes :

I. *Si un métal est dilaté sans que la limite d'élasticité soit dépassée, il éprouve un refroidissement proportionnel à la force mécanique par laquelle la dilatation est produite.*

II. *Si le métal revient ensuite à son volume primitif en effectuant un travail mécanique extérieur égal à celui qui a été dépensé pour le dilater, il éprouve un réchauffement égal au refroidissement qui l'a précédé et proportionnel en conséquence à la force mécanique par laquelle le métal était maintenu dans son état de dilatation avant de se contracter.*

III. *Si au contraire le métal revient à son volume primitif sans effectuer de travail mécanique extérieur, il s'échauffe plus que dans le cas précédent, et la différence des deux échauffements est proportionnelle au travail mécanique extérieur que dans l'un des cas le métal effectue en même temps qu'il se contracte.*

IV. *Il suit de ces trois principes que si, sans dépasser les limites d'élasticité, un métal passe du volume* V_0 *au volume* V_1, *l'effet calorifique concomitant ne dépend pas seulement du volume initial et du volume final, mais encore de la manière dont le changement total s'est effectué.*

M. Edlund fait remarquer que lorsqu'un métal se contracte en effectuant un travail extérieur égal à celui qu'il a fallu dépenser pour le dilater, ses molécules reviennent *sans vitesse* à leurs positions primitives d'équilibre, parce que la tension du fil décroît dans le même rapport que l'allongement. Au contraire, si la contraction a lieu sans

(1) Contenant seulement 2,5 pour 100 d'aluminium, d'après une analyse de M. Ullgren.

travail mécanique extérieur, le mouvement des molécules s'accélère sans cesse et elles arrivent à leurs positions d'équilibre animées de vitesses qu'on peut regarder comme identiques à l'excès de chaleur dégagée. On pourrait dire que le travail mécanique extérieur *empêche* la production d'une certaine quantité de chaleur qui se serait naturellement développée.

Des considérations analogues peuvent s'appliquer aux anciennes expériences de Joule sur les effets thermiques de la dilatation des gaz.

ANALYSE CHIMIQUE FONDÉE SUR LES OBSERVATIONS DU SPECTRE;

PAR MM. G. KIRCHHOFF ET R. BUNSEN (1).

DEUXIÈME MÉMOIRE.

Nous avons fait voir dans notre premier Mémoire (2) que les raies brillantes des spectres produits par les vapeurs incandescentes des différents composés métalliques peuvent être utilisées comme les réactifs chimiques les plus sûrs et les plus délicats. La méthode d'analyse fondée sur l'observation de ces raies s'applique surtout à la recherche de certains corps qui ne se rencontrent qu'en très-petites quantités, ou que leurs réactions permettent de confondre aisément les uns avec les autres. Cette méthode est d'un secours précieux pour la recherche et la séparation de ces corps, et surpasse de beaucoup en précision et en sensibilité les procédés les plus délicats que la chimie ait eus, jusqu'à ce jour, à sa disposition.

Nous avions la conviction que cette méthode, qui recule d'une façon si extraordinaire les limites de l'analyse chimique, pourrait amener à découvrir de nouveaux éléments qui avaient échappé jusqu'ici aux chimistes, soit à cause de leur extrême dissémination, ou bien de leur analogie avec les substances connues, soit enfin en raison de l'imperfection de nos moyens d'investigation qui ne permettait pas de trouver entre eux des réactions caractéristiques. Dès le premier pas fait dans cette voie, nous avons vu se réaliser cette prévision; en effet nous avons reconnu bientôt, outre le

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXIII, p. 337.

(2) Voyez ces *Annales*, 3e série, t. LXII, p. 452 et suivantes.

potassium, le sodium et le lithium, l'existence de deux autres métaux alcalins, bien que les sels de ces nouveaux éléments donnent lieu aux mêmes précipités que les sels de potassium et qu'on ne les rencontre qu'en très-petite quantité. En effet, pour obtenir un poids de matière s'élevant à quelques grammes seulement et nécessaire à nos expériences, il nous a fallu opérer sur 44200 kilogrammes d'eau mère de l'eau minérale de Dürkheim et sur 150 kilogrammes de lépidolithe (1).

Si l'on porte dans la flamme de l'appareil spectral une goutte de l'eau mère provenant de l'eau minérale de Dürkheim, on reconnaît seulement les raies caractéristiques du sodium, du potassium, du lithium, du calcium et du strontium. Si alors, après avoir précipité par les procédés connus la chaux, la strontiane et la magnésie, l'on reprend par l'alcool le résidu préalablement traité par l'acide nitrique pour fixer les bases, on obtient, après s'être débarrassé le plus possible de la lithine au moyen du carbonate d'ammoniaque, une eau mère qui dans l'appareil spectral donne les raies du sodium, du potassium, du lithium, et de plus deux raies bleues remarquables, très-rapprochées l'une de l'autre, et dont l'une coïncide presque avec la raie Srδ. Or il n'est pas de corps simple connu qui dans cette partie du spectre donne deux semblables raies; on pouvait donc conclure à l'existence certaine d'un corps simple inconnu jusqu'à ce jour, et appartenant au groupe des métaux alcalins.

Nous proposons de donner au nouveau métal le nom de *cœsium* (symbole Cs) de *cæsius* (2) qui, chez les anciens,

---

(1) Depuis la publication de ce Mémoire dans les *Annales de Poggendorff*, j'ai rencontré le cœsium et le rubidium en quantité relativement considérable dans l'eau minérale de Bourbonne-les-Bains (Haute-Marne). Je publierai bientôt dans ces *Annales* les résultats de mes recherches à ce sujet. (L. GRANDEAU.)

(2) Voir Aul. Gell., *Noctes Atticæ*, II, 26, d'après Nigidius Figulus :

servait à désigner le bleu de la partie supérieure du firmament. Ce nom nous paraît justifié par la facilité avec laquelle on peut constater, par la belle couleur bleue des vapeurs incandescentes de ce nouveau corps simple, la présence de quelques millièmes de milligramme de cet élément mélangé à de la soude, à de la lithine et à de la strontiane.

Si l'on traite le lépidolithe de Saxe par une des méthodes connues, qui permette d'obtenir en dissolution les alcalis séparés des autres éléments, et que l'on verse dans ce liquide du bichlorure de platine, on obtient un abondant précipité qui, essayé dans l'appareil spectral, laisse voir seulement les raies du potassium. Si on lave, à plusieurs reprises, ce précipité avec de l'eau bouillante, et qu'on l'essaye de temps en temps dans l'appareil, on remarque deux nouvelles raies d'un magnifique violet, situées entre la raie Sr δ du strontium et la raie Kβ du potassium. Au fur et à mesure des lavages, ces raies s'accusent de plus en plus sur le fond du spectre continu du potassium qui va en s'éteignant. Bientôt même on voit apparaître un certain nombre de raies nouvelles dans le rouge, le jaune et le vert. Aucune de ces raies n'appartient aux spectres des corps simples découverts jusqu'ici. Parmi elles, il faut particulièrement citer deux raies rouges remarquables situées au delà même de la raie brillante A de Fraünhofer, ou, si l'on veut, de la raie brillante Kα qui lui correspond, raie qui est placée à l'extrémité de la partie rouge du spectre solaire. La magnifique couleur rouge foncé de ces raies du nouveau métal alcalin nous a engagés à donner à ce corps simple le nom de *rubidium* et le symbole Rb, de *rubidus*, qui, chez les anciens, servait à désigner le rouge le plus foncé (1).

Avant d'étudier avec plus de détails les spectres du rubi-

Nostris autem veteribus cæsia dicta est, quæ à Græcis, γλαυκωπις, ut Nigidius ait, de colore cæli quasi cælia.

(1) Aul. Gell., *Noct. Atticæ*, II, 26 : *Rubidus autem est rufus atrior et nigrore multo inustus.*

potassium, le sodium et le lithium, l'existence de deux autres métaux alcalins, bien que les sels de ces nouveaux éléments donnent lieu aux mêmes précipités que les sels de potassium et qu'on ne les rencontre qu'en très-petite quantité. En effet, pour obtenir un poids de matière s'élevant à quelques grammes seulement et nécessaire à nos expériences, il nous a fallu opérer sur 44200 kilogrammes d'eau mère de l'eau minérale de Dürkheim et sur 150 kilogrammes de lépidolithe (1).

Si l'on porte dans la flamme de l'appareil spectral une goutte de l'eau mère provenant de l'eau minérale de Dürkheim, on reconnaît seulement les raies caractéristiques du sodium, du potassium, du lithium, du calcium et du strontium. Si alors, après avoir précipité par les procédés connus la chaux, la strontiane et la magnésie, l'on reprend par l'alcool le résidu préalablement traité par l'acide nitrique pour fixer les bases, on obtient, après s'être débarrassé le plus possible de la lithine au moyen du carbonate d'ammoniaque, une eau mère qui dans l'appareil spectral donne les raies du sodium, du potassium, du lithium, et de plus deux raies bleues remarquables, très-rapprochées l'une de l'autre, et dont l'une coïncide presque avec la raie Srδ. Or il n'est pas de corps simple connu qui dans cette partie du spectre donne deux semblables raies; on pouvait donc conclure à l'existence certaine d'un corps simple inconnu jusqu'à ce jour, et appartenant au groupe des métaux alcalins.

Nous proposons de donner au nouveau métal le nom de *cæsium* (symbole Cs) de *cæsius* (2) qui, chez les anciens, [illegible]

(1) Depuis la publication de [illegible] ...endorf [illegible]
j'ai rencontré le cæsium et [illegible] consi-
rable dans l'eau minérale [illegible]). Je
blierai bientôt dans ces [illegible]

(2) Voir Aul. G [illegible]

d'hydrogène, ce qui donne un mélange de platine et de chlorure de rubidium impur, qu'on sépare par l'eau. On étend d'eau la dissolution aqueuse, on la précipite de nouveau à la température de l'ébullition par du chlorure de platine, et l'on retire le chlorure de rubidium en réduisant de nouveau le précipité préalablement traité comme il est dit plus haut.

$2^{gr},2496$ de ce chlorure, que nous désignerons par A, ont donné 2,7688 de chlorure d'argent.

La masse saline A a été dissoute dans 30 fois environ son volume d'eau, et l'on a précipité encore une fois la liqueur par une dissolution bouillante de chlorure de platine à peu près aussi étendue; la précipitation n'a commencé que quelques instants après le mélange. A mesure que la température s'abaissait, la précipitation augmentait rapidement, et lorsque le liquide fut à 40° centigrades environ, on le filtra; le précipité réduit par l'hydrogène fut repris par l'eau et l'on obtint ainsi le chlorure B.

$0^{gr},9022$ de cette masse saline ont donné 1,0712 de chlorure d'argent.

En répétant sur le produit B le traitement qui vient d'être indiqué, on obtient la masse saline C.

$1^{gr},3540$ de ce chlorure fournissent 1,6076 de chlorure d'argent.

L'emploi du même procédé de séparation donna avec le produit C un nouveau résidu, que nous désignerons par D.

$1^{gr},9486$ de ce corps ont donné 2,3091 de chlorure d'argent.

La quantité de chlorure d'argent fournie par une partie

[illegible] :hacun des chlorures de rubidium obtenus après [illegible] ons correspond aux chiffres suivants :

	gr
A.....	1,2308
B.....	1,1873
C.....	1,1873
D.....	1,1850

Ces nombres indiquent que les produits des trois derniers traitements possèdent déjà une composition constante.

Comme les raies brillantes [illegible] lu cœsium et du lithium manquaient presque complétem[illegible] nt dans le spectre du dernier produit (D) et que [illegible] e K α (*Pl. IV*) était si faible, qu'elle ne pouvait [illegible] e perçue dans notre appareil spectral, on peut [illegible] r le produit des trois derniers traitements [illegible] lu [illegible] rure de rubidium pur.

Pour s'assurer de la [illegible] é [illegible] chlorure métallique ainsi obtenu, on a essayé u [illegible] éthode de séparation dont on a fait usage, comme on le verra plus loin, pour séparer le cœsium du potassium et du rubidium. Cette méthode consiste à carbonater au cinquième environ de leur poids les trois alcalis préalablement rendus caustiques et à reprendre par l'alcool la masse saline anhydre. Si le rubidium avait été accompagné d'un autre alcali plus ou moins basique que lui et n'ayant pas le même équivalent, la dissolution alcoolique eût dû présenter une autre composition que le résidu. Le sel rendu caustique, comme nous venons de le dire, dissous dans l'alcool et transformé en chlorure, présenta une composition concordant avec celle du produit non dissous dans l'alcool.

En effet :

0gr,5116 de ce chlorure donnèrent 0,6078 de chlorure d'argent, c'est-à-dire, pour 1 gramme de chlorure de rubidium, 1,1830 de chlorure d'argent, ce qui concorde à très-peu près avec les résultats précédents.

En considérant seulement les produits de composition constante, et en prenant, d'après Stass, 107,94 pour l'équivalent de l'argent, et 35,46 pour celui du chlore, on obtient pour l'équivalent du rubidium, H étant égal à 1,

B.....	85,31
C.....	85,32
D.....	85,55
E.....	85,24

et en moyenne

$$Rb = 85,36.$$

L'atome du nouveau métal pèse, on le voit, un peu plus du double de celui du potassium (1). Au reste, le nombre trouvé manque encore de ce degré d'exactitude qu'il est possible d'atteindre dans la détermination des équivalents. Nous ne croyons pas cependant qu'il soit beaucoup plus éloigné de l'équivalent réel que le plus grand nombre des équivalents considérés comme exacts et admis sans difficulté par les chimistes. Il est presque inutile de dire que les résidus provenant des traitements décrits ont été traités de la même manière que la matière première, et qu'ils ont donné encore une quantité assez notable de chlorure de rubidium.

Il nous a paru intéressant de déterminer, sinon avec une exactitude parfaite, au moins approximativement, la quantité de rubidium qui se trouve dans le lépidolithe. Nous avons pris à cet effet le lépidolithe de Rozèna, près de Hradisko, en Moravie, qui, à côté du rubidium, contient,

(1) Le rapprochement suivant entre les équivalents des nouveaux métaux, pris en nombres ronds, et les équivalents du sodium, du potassium et du lithium, m'a paru devoir être signalé :

$2K + Li = Rb$,	$2Na + K = Rb$,	$Rb + K = Cs$,
$(2 \times 39) + 7 = 85$,	$(2 \times 23) + 39 = 85$,	$85 + 39 = 124$.

(L. Grandeau.)

comme nous l'a montré l'analyse spectrale, des traces de cœsium (1).

Pour cette analyse, la dissolution résultant du traitement de $13^{gr},509$ de lépidolithe par la chaux, a été précipitée à la manière ordinaire par le chlorure de platine. Le précipité consistant en chlorure de platine et de potassium, et chlorure de platine et de rubidium réduit par l'hydrogène, a fourni un mélange de chlorures de potassium et de rubidium pesant $2^{gr},0963$. On a précipité de nouveau le mélange par le chlorure de platine et l'on a traité le précipité par de petites quantités d'eau bouillante, jusqu'à ce que les eaux de lavage eussent pris une couleur jaune clair. Les eaux de lavage réunies déposèrent par l'évaporation et le refroidissement un nouveau précipité, qui fut traité comme le premier. Le sel double de platine qui s'est déposé lorsqu'on a concentré pour la troisième fois la liqueur, fut soumis au même traitement répété jusqu'à ce qu'une petite quantité d'eau bouillante pût le dissoudre sans aucun résidu. Les précipités de platine difficilement solubles furent réunis et donnèrent après la réduction par l'hydrogène $0^{gr},0421$ de chlorure de rubidium. Ce poids correspond à 0,24 d'oxyde de rubidium pour 100 parties du lépidolithe employé. Si l'on combine ce résultat avec ceux obtenus dans une analyse exécutée dans notre laboratoire par M. Cooper, on voit que le lépidolithe de Saxe de Rozèna possède la composition suivante :

---

(1) Le lépidolithe rose envoyé de Prague par M. Batka à l'Exposition universelle de 1855 et qui a servi à M. Troost pour son beau travail sur le lithium et ses sels, diffère essentiellement du minéral analysé par MM. Bunsen et Kirchhoff en ce qu'il renferme en quantités presque égales les deux nouveaux métaux, comme me l'ont appris les analyses que j'en ai faites récemment. (L. Grandeau.)



Silice	50,32
Alumine	28,54
Peroxyde de fer	0,73
Chaux	1,01
Magnésie	0,51
Oxyde de rubidium	0,24
Oxyde de cœsium	traces
Lithine	0,70
Fluorure de lithium	0,99
Fluorure de sodium	1,77
Fluorure de potassium	12,06
Eau	3,12
	99,99

Une série d'analyses spectrales d'eaux mères, que nous passons sous silence parce qu'elles seront exposées à propos de la recherche du cœsium, nous a montré que dans les sources salées il est très-rare de voir manquer des traces de rubidium à côté des oxydes de potassium, de sodium, de lithium et de cœsium, et que le rubidium, toujours disséminé en très-petites quantités, ne peut cependant, en aucune façon, être considéré comme un corps très-rare, au moins eu égard à sa diffusion dans la nature.

II. — Du rubidium métallique et de quelques-uns de ses composés.

A. *Métal.*

N'ayant en tout à notre disposition que 30 grammes à peine de matière, nous avons craint d'en perdre en tentant la réduction du carbonate à une haute température, et nous nous sommes bornés pour le moment à préparer le rubidium par voie électrolytique. Si l'on fait passer à travers du chlorure de rubidium fondu un courant électrique allant d'une tige de graphite prise comme électrode positive à un fil de

fer servant de pôle négatif, on voit près de ce dernier monter à la surface du chlorure et brûler avec une flamme rougeâtre le rubidium isolé par la pile. Si l'on couvre le pôle fer avec une petite cloche de verre dans laquelle, pendant l'expérience, on fait passer un courant d'hydrogène parfaitement dépouillé d'oxygène et sec, la combustion cesse, mais le métal, au lieu de se réunir sous la cloche, disparaît à mesure qu'il se produit ; il se forme donc, par réduction, un sous-chlorure qui se dissout dans le chlorure. Ce dernier prend dans le voisinage du pôle fer une couleur bleu de smalt intense. Bien que, soit à l'œil nu, soit au microscope, il soit impossible de découvrir dans la masse bleue complétement transparente la plus petite trace d'une substance métallique, cette masse décompose cependant l'eau en donnant naissance à un dégagement d'hydrogène et produisant un liquide incolore doué d'une réaction fortement alcaline. Le chlorure de potassium, dans les mêmes conditions, produit aussi un sous-chlorure bleu.

Si l'on répète cette expérience en prenant un mélange à équivalents égaux de chlorure de rubidium et de chlorure de calcium, et en portant le tout à une température un peu inférieure au rouge, température à laquelle le sel double entre alors en fusion, on obtient encore une masse qui, jetée dans l'eau, donne lieu à un très-vif dégagement d'hydrogène ; ce gaz entraîne avec lui de très-petits globules de métal qui viennent brûler à la surface de l'eau. Néanmoins par ce moyen on n'obtient pas le métal en quantité suffisante pour pouvoir en étudier exactement les propriétés. On peut au contraire très-facilement produire l'amalgame de rubidium, en se servant, pour décomposer une dissolution aqueuse, neutre et concentrée de chlorure de rubidium, du mercure comme pôle négatif et d'un fil de platine comme électrode positive. Le mercure se transforme alors en s'échauffant en amalgame de rubidium, qui, par le refroidissement, donne une masse solide, cristalline, blanc d'argent et

cassante. Cet amalgame décompose l'eau à la température ordinaire, s'empare de l'oxygène de l'air et se recouvre alors, avec production de chaleur, d'une couche d'hydrate d'oxyde de rubidium caustique. L'amalgame de rubidium, par rapport à l'amalgame de potassium, est fortement électropositif, quand on forme une pile avec le chlorure de rubidium ou le chlorure de potassium. Le potassium, on le voit, ne peut donc plus être considéré comme l'élément le plus électropositif; il est au contraire, d'après ces expériences, électronégatif par rapport au rubidium.

B. *Hydrate d'oxyde de rubidium.*
RbO, HO.

C'est avec le sulfate que sa préparation réussit le mieux. On dissout ce sel dans 100 fois son poids d'eau, et on fait bouillir la dissolution pendant quelque temps, afin de la bien priver d'air; alors on y verse peu à peu de l'eau de baryte, tout en conservant la dissolution à une température voisine de celle de son point d'ébullition; le précipité se dépose en quelques instants par l'agitation, de telle sorte qu'on peut observer très-nettement l'instant précis où l'acide sulfurique est précipité complétement. On évapore alors rapidement le liquide dans une cornue en argent, et l'on obtient l'hydrate d'oxyde de rubidium sous forme d'une masse blanche, poreuse, à reflets légèrement grisâtres, qui fond tranquillement déjà au-dessous du rouge, sans perdre son eau d'hydratation, et donne par le refroidissement une masse cassante, difficilement friable, possédant une cassure lamelleuse et dépourvue de texture cristalline. Dans la flamme, cette substance se volatilise facilement et complétement; elle se dissout dans l'eau avec un fort dégagement de chaleur; elle est aussi caustique que la pierre à cautère. Exposée à l'air, elle est très-déliquescente et donne un liquide sirupeux, gras au toucher, corrodant la peau, et

qui se transforme peu à peu sous l'influence de l'acide carbonique en carbonate, puis en bicarbonate d'oxyde de rubidium. Cette matière se dissout dans l'alcool comme la potasse caustique et donne une liqueur sirupeuse. Comme réaction et saveur alcalines, elle se rapproche encore de la potasse. L'hydrate d'oxyde de rubidium ne peut pas être fondu dans des vases de platine, qu'il attaque comme la potasse.

0gr,7200 de ce corps ont donné 0,9286 de sulfate.

Sa composition est donc :

		Calculé.	Trouvé.
RbO......	93,36	91,21	90,29
HO	9,00	8,79	9,71
	102,36	100,00	100,00

L'excédant assez fort d'eau que l'on remarque dans les résultats de l'analyse provient de la difficulté qu'on éprouve à se procurer le composé parfaitement exempt d'acide carbonique. Nous n'avons pas encore cherché si le rubidium donne un oxyde supérieur et un sous-oxyde.

C. *Carbonate d'oxyde de rubidium.*
RbO, CO^2.

Le procédé le meilleur consiste à prendre le sulfate d'oxyde de rubidium, à le précipiter par l'eau de baryte, à traiter, après filtration, la dissolution caustique par le carbonate d'ammoniaque et à évaporer à siccité. Pour enlever l'excès de baryte, on dissout la masse dans l'eau. La dissolution soumise à l'évaporation donne des cristaux confus et des croûtes cristallines de carbonate d'oxyde de rubidium hydraté, qui, à une plus haute température, fondent dans leur eau de cristallisation, et laissent ensuite une masse poreuse, pulvérulente et anhydre. Cette matière fond au rouge, et par le refroidissement donne une masse cristalline

blanche et opaque. Le sel anhydre est déliquescent au plus haut point et se dissout dans l'eau en donnant lieu à un notable dégagement de chaleur. Il agit sur la peau comme un corrodant et un caustique. Sa réaction alcaline est si forte qu'un $\frac{2}{10000}$ dans de l'eau bouillie donnent encore une liqueur sensiblement alcaline qui bleuit le papier de tournesol rougi. Il est presque insoluble dans l'alcool absolu bouillant; 100 parties d'alcool dissolvent seulement 0,74 parties de sel. Fondu dans un creuset de platine, il ne perd pas son acide carbonique, même à une température élevée. 1gr,4632 de sel fondu, desséchés pendant longtemps et traités par l'acide sulfurique, ont perdu 0gr,2748 d'acide carbonique. Sa composition, d'après cela, est la suivante :

		Calculé.	Trouvé.
RbO.....	93,36	80,93	81,22
CO^2......	22,00	19,07	18,78
	115,36	100,00	100,00

D. *Bicarbonate d'oxyde de rubidium.*

$RbO, 2CO^2, HO.$

Quand on place une dissolution aqueuse du sel neutre dans une atmosphère d'acide carbonique, le bicarbonate se produit facilement. Si on fait évaporer cette dissolution à la température ordinaire sur de l'acide sulfurique, il se dépose un sel sous forme de cristaux d'un aspect vitreux, inaltérables à l'air, paraissant appartenir au système prismatique, mais dont nous n'avons pu obtenir d'échantillon assez volumineux pour pouvoir le mesurer. Ces cristaux possèdent une très-faible réaction alcaline; ils ont une saveur analogue à celle du salpêtre, fraîche et non caustique. Lorsqu'on les chauffe, ils perdent facilement leur deuxième équivalent d'acide carbonique. Ils sont très-solubles dans l'eau. Leur dissolution perd de l'acide carbonique par l'ébullition, en

donnant naissance probablement à du sesquicarbonate d'oxyde de rubidium.

$0^{gr},5416$ de carbonate d'oxyde de rubidium placés dans un creuset de platine taré et dissous dans l'eau ont été abandonnés à eux-mêmes, pendant quinze jours, dans une atmosphère d'acide carbonique qui se renouvelait lentement. Après avoir évaporé la dissolution sur l'acide sulfurique, à la température ordinaire, on a de nouveau humecté la masse avec de l'eau chargée d'acide carbonique; puis on l'a desséchée de la même manière jusqu'à ce qu'elle ne changeât plus de poids. Le sel obtenu pesait alors $0^{gr},6878$; ce sel présente donc une composition analogue à celle du bicarbonate de potasse :

		Calculé.	Trouvé.
RbO.....	93,36	63,79	63,72
$2CO^2$.....	44,00	30,06	
HO......	9,00	6,15	
	146,36	100,00	

E. *Azotate d'oxyde de rubidium.*

RbO, AzO^5.

En refroidissant rapidement la dissolution aqueuse de ce sel, on obtient de longues aiguilles confuses. Par une cristallisation plus lente, il se dépose des prismes di-hexagonaux mesurables et des pyramides di-hexagonales moins bien formées. Les cristaux ont donc une tendance bien manifeste à présenter une apparence prismatique prédominante. Dans le système hexagonal auquel ils appartiennent, le rapport des axes est le suivant :

$$1:a = 1:0,7097,$$

auquel correspond un dodécaèdre hexagonal obtus, ayant des angles culminants de 78° 40′ et des angles à la base de

143° 0'. Les faces des pyramides sont très-incomplétement développées, de sorte que la mesure des angles ne peut pas être très-rigoureuse. On n'a pu observer que les faces P. ∞P. P2. ∞P2. (*Pl. III, fig.* 6.)

	Trouvé.	Calculé.
$p - p_1$.....	149° 49'	150° 0'
$p_1 - p$.....	149° 53'	150° 0'
$r - p_1$.....	129° 20'	

Le nitrate de potasse cristallise, comme on sait, dans le système rhombique, mais, d'après Frankenheim, il possède encore une deuxième forme hexagonale fondamentale, dont la modification hémiédrique est un rhomboèdre avec des angles culminants de 106° 40'. A cette forme correspond un dodécaèdre hexagonal d'un autre ordre pour le nitrate d'oxyde de rubidium, et sur lequel nous reviendrons à propos du nitrate d'oxyde de cœsium.

L'azotate d'oxyde de rubidium est anhydre; il retient, comme le nitre, de l'eau interposée dans les cavités des cristaux: aussi, lorsqu'on le chauffe, décrépite-t-il violemment.

Au rouge naissant, il fond sans décomposition en donnant un liquide limpide comme de l'eau, qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline rayonnée; à une température plus élevée, il perd de l'oxygène et passe à l'état de nitrite, mélangé à de l'oxyde de rubidium caustique, ce qui fait qu'il attaque fortement le platine. Mis sur un fil de platine dans la flamme, il disparaît sans résidu. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau que le salpêtre; 100 parties d'eau à 0° centigrade en dissolvent 20,1 parties, et à 10° centigrades 435 parties. L'eau, à ces mêmes températures, dissout seulement 13,3 et 20,4 parties de salpêtre.

2gr,3543 de sel ont donné, après le traitement par l'acide sulfurique, 2,1306 de sulfate d'oxyde de rubidium.

L'azotate a donc la composition suivante :

		Calculé.	Trouvé.
RbO.....	93,36	63,35	63,36
AzO^5.....	54,00	36,65	36,64
	147,36	100,00	100,00

F. *Sulfate d'oxyde de rubidium.*

RbO, SO^3.

Le bisulfate $RbO, 2SO^3$, fond au rouge naissant comme le sel correspondant de potasse; à une température plus élevée, il perd avec effervescence la moitié de son acide sulfurique et laisse un résidu solide fusible au rouge blanc. Par l'évaporation lente de sa dissolution aqueuse, le sel neutre se dépose facilement en beaux cristaux, volumineux, durs et doués de l'éclat vitreux, appartenant au système rhombique, dans lequel le rapport des axes est

$$a : b : c = 0,5723 : 1 : 0,7522$$

et auquel correspond un octaèdre rhombique ayant des angles à la base de 113°6′ et des angles culminants de 131°6′ et 87°8′. Les cristaux dessinés *Pl. III, fig.* 5, possèdent les faces suivantes :

$P . \infty \breve{P} 2$.

	Calculé.	Trouvé.
o.....o	131°.6′	»
o.....o_1	113.6	»
s......o	130.36	130°42′
s.....s_1	112.43	112.46

Ce sel est donc isomorphe avec le sulfate de potasse, dont les axes, d'après Mitscherlich, présentent les rapports sui-

vants :

$$a : b : c = 0,5727 : 1 : 0,7464.$$

Le sulfate de rubidium est anhydre et complétement inaltérable à l'air ; il a une saveur particulière rappelant celle du sulfate de potasse. Il décrépite par la chaleur et perd sa transparence. Dans la flamme, sur un fil de platine, il se volatilise complétement. 100 parties d'eau en dissolvent à $+70°$ centigrades 42,4 parties. Dans les mêmes conditions, l'eau ne dissout que 9,58 parties de sulfate de potasse.

$1^{gr},0098$ de sulfate de rubidium ont donné $0^{gr},8872$ de sulfate de baryte.

D'où l'on conclut :

		Calculé.	Trouvé.
Rb O....	93,36	70,01	69,86
SO^3......	40,00	29,99	30,14
	133,36	100,00	100,00

Ce sel se combine avec le sulfate d'alumine, et donne un sel double, l'alun de rubidium,

$$RbO . SO^3 + Al^2O^3 . 3SO^3 + 24 HO,$$

qui se sépare facilement en gros cristaux brillants, transparents, appartenant au système régulier. Outre les faces dominantes o, on remarque encore les faces ∞ o et ∞ o∞ . Ces cristaux sont inaltérables à l'air et se comportent pour le reste comme le sel de potasse correspondant.

Avec les sulfates de protoxyde de nickel, de protoxyde de cobalt, de magnésie, etc., le sulfate d'oxyde de rubidium forme également des sels doubles, appartenant au groupe remarquable du type $KO, SO^3 + NiO, SO^3 + 6HO$ et qui sont isomorphes avec les sels doubles correspondants du potassium. Ces sels doubles de rubidium sont moins solubles que le sulfate d'oxyde de rubidium, et peuvent être

obtenus aisément en gros cristaux bien déterminés. Ils offrent de préférence les faces $\infty P . o P . + P . P \infty + 2 P \infty$.

G. *Perchlorate d'oxyde de rubidium* (1).

RbO, ClO^7.

Pour le préparer, on transforme en sulfate le chlorure de rubidium, on précipite par la baryte caustique et l'on fait passer l'oxyde à l'état de carbonate à l'aide du carbonate d'ammoniaque. On décompose jusqu'à saturation ce dernier par l'acide perchlorique pur, et l'on obtient une poudre cristalline peu soluble dans l'eau et que l'on purifie par des cristallisations répétées dans l'eau bouillante.

Le perchlorate d'oxyde de rubidium forme une poudre sablonneuse qui, sous le microscope, paraît composée de petits cristaux, durs, brillants et confus. Les cristaux obtenus par l'évaporation de la solution sur l'acide sulfurique concentré appartiennent au système rhombique et présentent les mêmes faces que le perchlorate de potasse avec lequel ils paraissent être isomorphes. La rugosité des faces n'a pas permis de mesurer ces cristaux.

Les cristaux de perchlorate sont anhydres et inaltérables à l'air. A 21°,3 centigrades, 1 partie de sel exige 92,1 parties d'eau pour se dissoudre, tandis qu'à la même température 1 partie de perchlorate de potasse se dissout dans 57,9 parties d'eau.

Ce sel possède une saveur désagréable, un peu salée; chauffé, il fond facilement et se décompose complétement déjà au rouge sombre en oxygène et chlorure de rubidium.

1gr,1994 du sel desséché à 150°, chauffés dans un tube de verre

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie* (janvier 1862). Ce sel a été préparé et étudié par M. Louguinine dans le laboratoire de Heidelberg; il m'a paru intéressant d'en intercaler la description dans le Mémoire de MM. Bunsen et Kirchhoff, ce que je fais avec leur assentiment.

(L. Grandeau.)

peu fusible, jusqu'à ce que tout l'oxygène ait disparu, ont perdu 0,4147 grammes. La dissolution du résidu a donné $0^{gr},925$ de chlorure d'argent. Le poids d'acide perchlorique contenu dans 1,1994 du sel, calculé d'après la perte en oxygène, s'élève à 0,5917, calculé d'après le chlorure d'argent obtenu, à 0,5899, soit, en moyenne, à 0,5908.

Le perchlorate d'oxyde de rubidium a donc la composition suivante :

		Trouvé.	Calculé.
RbO.........	93,36	50,74	50,55
ClO^7.........	91,46	49,26	49,45
	184,82	100,00	100,00

H. *Chlorure de rubidium.*

Rb Cl.

Ce composé donne des cristaux très-confus par le refroidissement ou l'évaporation rapide de sa dissolution aqueuse : ce n'est que par une évaporation très-lente qu'il donne des cubes doués de l'éclat vitreux et très-facilement clivables. En dehors des faces du cube ∞ 0 ∞, on n'a observé aucune autre combinaison. Ces cristaux sont inaltérables à l'air ; ils décrépitent lorsqu'on les chauffe ; à une température plus élevée, au rouge naissant, ils entrent en fusion ; dans la flamme, sur un fil de platine, ils se volatilisent parfaitement et complétement. 100 parties d'eau en dissolvent à 1° centigrade 76,38 parties, et à + 7° centigrades 82,89 parties. Dans ces conditions, l'eau ne dissout que 29,47 et 31,12 parties de chlorure de potassium.

$0^{gr},9740$ de ce sel ont donné 1,1541 de chlorure d'argent.

		Calculé.	Trouvé.
Rb =	85,36	70,65	70,30
Cl =	35,46	29,35	29,70
	120,82	100,00	100,00

I. *Chloroplatinate de rubidium.*

$PtCl^2 . RbCl$.

Les dissolutions de rubidium sont précipitées par le chlorure de platine. Le précipité est jaune clair ; il se dépose facilement par l'ébullition, sous forme de poudre pesante qui, vue au microscope, consiste en petits octaèdres réguliers, transparents, brillants, de couleur jaune de miel. Ce chlorure double est complétement insoluble dans l'alcool, et beaucoup moins soluble dans l'eau que le chloroplatinate de potassium. 100 parties d'eau en dissolvent :

à 0°,0	0,193 parties.
13,5	0,135
48,0	0,195
60,0	0,263
100,0	0,641

Ces nombres représentent les moyennes de plusieurs expériences dont les résultats sont tellement concordants, que l'on peut considérer comme certaine l'existence d'un minimum de solubilité correspondant à 14° environ. On peut en conclure que le sel, à basse température, cristallise en retenant une certaine quantité d'eau. A froid, le chlorure de platine que renferme le sel, perd déjà une partie de son chlore quand on le traite par l'hydrogène ; chauffé dans un courant du même gaz, il abandonne facilement la totalité de son chlore, ce qui donne un mélange de platine et de chlorure de rubidium.

Pour l'analyser, on a préparé $1^{gr},9398$ de ce sel avec du chlorure de platine pur, puis, après l'avoir parfaitement desséché à 150°, on l'a réduit dans un courant d'hydrogène, opération qui lui a fait subir une perte de poids de $0^{gr},4850$. Le chlorure de rubidium extrait par l'eau pesait $0^{gr},7891$; il a donné $0^{gr},9252$ de chlorure d'argent. Le platine isolé

pesait $0^{gr},6620$; la composition du sel double est donc la suivante :

			Calculé.	Trouvé.
Chlorure de platine	Pt....	99,10	34,08	34,13
	Cl^2....	70,92	24,38	25,00
Chlorure de rubidium	Rb....	85,36	29,35	28,88
	Cl....	35,46	12,19	11,79
		290,84	100,00	99,80

L'écart assez considérable qu'on remarque entre les nombres fournis par le calcul et ceux que l'expérience a donnés tient à ce que la réduction par l'hydrogène ayant été faite dans un creuset muni d'un couvercle percé d'un trou, il s'est volatilisé une petite quantité de chlorure de rubidium.

III. — Diffusion dans la nature et équivalent du cœsium ; préparation du métal et de ses combinaisons.

Nous n'avons jusqu'ici rencontré ce métal dans la nature qu'en compagnie du sodium, du potassium, du lithium et du rubidium. C'est dans les eaux mères des sources salées de Dürkheim qu'on le trouve en plus grande quantité (1) : aussi avons-nous extrait de ces eaux toute la matière qui a servi à nos expériences.

Pour chercher une méthode de séparation des composés du cœsium à l'état de pureté, nous avons pris comme point de départ les observations suivantes :

Si l'on enlève par les moyens connus les terres alcalines qui se trouvent dans les eaux mères de Dürkheim, de telle sorte que la masse saline, débarrassée par la chaleur des sels ammoniacaux, ne renferme plus que les bases appartenant

(1) Le précipité obtenu directement dans l'eau mère de Bourbonne-les-Bains donne, avant lavages, les raies caractéristiques du cœsium et du rubidium : ce qui montre que l'eau de Bourbonne contient des quantités très-notables de ces métaux. (L. Grandeau.)

au groupe des alcalis, et si l'on précipite la dissolution de cette masse saline par le chlorure de platine, on obtient un précipité jaune cristallin, donnant dans l'appareil spectral la réaction la plus intense du potassium, mais ne présentant pas même de trace des raies bleues du cœsium. On lave une vingtaine de fois avec une *petite quantité* d'eau bouillante le précipité de platine, qui, de même que dans l'extraction du rubidium, devient par ces lavages de moins en moins jaune. Si l'on essaye alors le produit dans l'appareil spectral, on voit devenir de plus en plus faibles les lignes $K\alpha$ et $K\beta$, tandis qu'au contraire les raies bleues du cœsium apparaissent peu à peu sur le spectre continu du potassium qui va en diminuant d'intensité. Le chlorure double de platine et de cœsium est, on le voit, comme le sel correspondant de rubidium, moins soluble dans l'eau que le chloro-platinate de potassium. Bien que nous n'ayons obtenu dans nos premiers essais, faits sur 50 grammes d'eau mère, que 1^{milligr},2 à peine de chlorure de cœsium impur, nous appuyant sur la netteté et la sensibilité de la réaction spectrale, nous n'avons pas hésité à entreprendre le traitement en grand ; aussi avons-nous opéré immédiatement sur 240 kilogrammes d'eau mère provenant de 44 200 kilogrammes d'eau (*soolwasser*).

C'est grâce au concours amical de M. le Dr Gundelach que nous avons pu opérer sur une aussi grande quantité de matière première dans le but de préparer les composés du cœsium. Le premier traitement des eaux mères a été effectué dans une fabrique de soude de la manière suivante :

On a traité les eaux mères par l'acide sulfurique dans un four à sulfates, et l'on a fait bouillir pendant longtemps le sel obtenu, avec de l'eau préalablement additionnée de chaux caustique. On a éliminé la chaux de cette dissolution au moyen de l'oxalate de potasse, et la plus grande partie [illegible] l'acide sulfurique par le nitrate de baryte. On a séparé [illegible] reste de l'acide sulfurique et la magnésie qui se trou-

vait encore dans la liqueur par l'hydrate de baryte; après l'avoir filtrée, on a neutralisé la liqueur par l'acide nitrique, puis on l'a évaporée, ce qui a donné une masse saline, qui a été traitée depuis dans notre laboratoire.

L'extraction par l'alcool concentré a laissé un résidu salin assez riche en cœsium, dont le poids s'élevait à $6^{kgr},5$: c'est la matière dont le traitement est indiqué plus loin sous le titre de *Résidu I*.

En traitant la dissolution alcoolique par une solution aqueuse et concentrée de carbonate d'ammoniaque, on l'a débarrassée de la plus grande partie de la lithine qu'elle contenait; après avoir séparé le précipité de lithine, on a évaporé le liquide dans un vase de fer, et on a chauffé le résidu jusqu'à volatilisation complète des sels ammoniacaux. La matière brune obtenue, exempte d'ammoniaque et mélangée à beaucoup d'oxyde de fe , a été traitée par l'eau, et la dissolution évaporée jusqu'à siccité. Le dernier sel constitue après ces opérations le *Résidu II*, sur le traitement ultérieur duquel nous reviendrons.

En versant du bichlorure de platine dans l'extrait alcoolique, on a déterminé un précipité jaune, qui, après le lavage à l'eau, pesait $8^{gr},5134$. Ce précipité, sur lequel l'ébullition avec de l'eau n'avait déjà plus d'action, donna dans l'appareil spectral les raies du rubidium et du cœsium avec une intensité extrême. Il n'était donc presque composé que de chloroplatinate de rubidium et de chloroplatinate de cœsium.

Par la réduction dans un courant de gaz hydrogène, les $8^{gr},5134$ ont perdu $1^{gr},8719$. Prenons

$$8^{gr},5134 = A, \quad 1^{gr},8719 = B.$$

Le résidu contenait du platine pur et des chlorures neutres de cœsium et de rubidium. En désignant par x la quantité de chloroplatinate de rubidium, par y le poids du chloro-

platinate de cœsium (1), l'on a

$$x + y = A,$$

$$\frac{2\,Cl}{Pt + Rb + 3\,Cl}\,x + \frac{2\,Cl}{Pt + Cs + 3\,Cl}\,y = B.$$

D'où l'on tire

$$x = 35{,}4975\,B - 7{,}65588\,A,$$
$$y = 8{,}6559\,A - 35{,}4975\,B.$$

Si dans la formule on remplace A et B par leurs valeurs, on obtient les nombres suivants, qui représentent la composition du précipité :

	gr
Chlorure de platine et de cœsium.....	1,2701
Chlorure de platine et de rubidium...	7,2433
	8,5134

En laissant de côté le chlorure de platine, on trouve que 100 parties du mélange des deux chlorures alcalins contiennent :

Chlorure de cœsium..............	16,93
Chlorure de rubidium..............	83,07
	100,00

Le résidu II de la deuxième extraction alcoolique, dissous dans l'eau, a donné avec le bichlorure de platine un précipité jaune que l'on a lavé dix à douze fois à l'eau bouillante. Son poids s'élevait alors à 23 grammes. 13gr,83 (= A) de ce précipité ont perdu par la calcination dans un courant d'hydrogène 3gr,182 = B. Les 23 grammes

(1) On a admis que l'équivalent du cœsium est égal à 123,35, d'après des [...]rches indiquées plus loin.

renfermaient donc :

	gr
Chlorure de platine et de cœsium......	11,76
Chlorure de platine et de rubidium.....	11,24
	23,00

Les chlorures alcalins contenus dans le précipité se trouvaient entre eux dans les proportions suivantes :

Chlorure de cœsium................	54,89
Chlorure de rubidium..............	45,11
	100,00

Le résidu I pesait $6^{kgr},5$ et se composait en majeure partie de chlorure de potassium et de chlorure de sodium. Pour en extraire le cœsium qu'il pouvait encore contenir, on a dissous le sel dans l'eau, et la dissolution bouillante a été traitée par une quantité de chlorure de platine, s'élevant à peu près aux 8 ou 10 millièmes du poids total du résidu employé. Après avoir, par décantation, séparé la partie liquide du précipité de platine, on a lavé quinze à vingt fois celui-ci avec de l'eau bouillante ; d'abord très-jaune, la couleur de la dissolution primitive a perdu par l'ébullition une partie de son intensité, et il s'est déposé un second précipité de platine que l'on a traité comme le premier. On a répété cette opération jusqu'à ce que par l'ébullition le précipité de platine n'ait plus laissé de résidu jaune clair peu soluble. On a réuni tous les précipités de platine et, après les avoir réduits par l'hydrogène, on les a traités par l'eau. La dissolution aqueuse ainsi obtenue consistait alors en un mélange de chlorure de cœsium et de rubidium.

Par ce procédé, on a retiré de 1 kilogramme de résidu salin $1^{gr},0348$ d'un mélange de chlorure de cœsium et de chlorure de rubidium qui, traité par du nitrate d'argent, a donné un précipité de chlorure d'argent pesant $1^{gr},1404$.

Si l'on désigne par A_1 le mélange de x_1 chlorure de rubi-

dium et de y_1 chlorure de cœsium, par B_1 le poids du chlorure d'argent obtenu avec A_1, on a pour x_1 et y_1 les égalités suivantes :

$$x_1 = 3,50963\,B_1 - 3,16906\,A_1,$$
$$y_1 = 4,16906\,A_1 - 3,50963\,B_1.$$

A l'aide de ces expressions, connaissant A_1 et B_1, on trouve que le résidu I renferme pour $6^{kgr},5$:

	gr
Chlorure de cœsium................	2,0267
Chlorure de rubidium..............	4,6995
	6,7262

Ce qui correspond en centièmes à :

Chlorure de cœsium	30,13
Chlorure de rubidium..............	69,87
	100,00

En réunissant tous les résultats de ces expériences, on voit que les eaux mères provenant de 44 200 kilogrammes d'eau minérale de Dürkheim renferment en totalité :

$9^{gr},237$ de chlorure de rubidium.
7,272 de chlorure de cœsium.

Ces déterminations ne peuvent naturellement avoir la précision qu'on pourrait désirer. Cependant les nombres trouvés sont assez exacts pour donner approximativement la richesse en cœsium et en rubidium des eaux minérales de Dürkheim.

D'après une analyse exécutée dans notre laboratoire, nous avons trouvé que ces eaux minérales renfermaient pour 1000 parties :

	gr
Bicarbonate de chaux....	0,28350
Bicarbonate de manganèse........... ...	0,01460
Bicarbonate de protoxyde de fer.......	0,00840
Bicarbonate de protoxyde de manganèse..	traces.
Chlorure de calcium......	3,03100
Chlorure de magnésium................	0,39870
Chlorure de strontium.................	0,00810
Sulfate de strontiane..................	0,01950
Chlorure de sodium...................	12,71000
Chlorure de potassium................	0,09660
Bromure de potassium................	0,02220
Chlorure de lithium..................	0,03910
Chlorure de rubidium	0,00021
Chlorure de cœsium..................	0,00017
Alumine....................	0,00020
Silice......	0,00040
Acide carbonique libre......	1,64300
Azote...........................	0,00460
Hydrogène sulfuré..................	traces.
Traces de phosphates................	0,00000
Traces de sels ammoniacaux	0,00000
Traces de matières organiques non déterminées..........	0,00000
	18,28028

Les eaux mères provenant de l'exploitation saline de Dürkheim, que nous avons analysées, qu'on trouve dans le commerce et qui sont destinées à des bains, contiennent déjà les nouveaux chlorures métalliques dans une proportion plus forte. Elles renferment pour 1000 parties :

	gr
Clorure de calcium	296,90
Chlorure de magnésium	41,34
Chlorure de strontium	8,00
Sulfate de strontiane	0,20
Chlorure de sodium	20,98
Chlorure de potassium	16,13
Bromure de potassium	2,17
Chlorure de lithium	11,09
Chlorure de cœsium	0,03
Chlorure de rubidium	0,04
	396,88

Les eaux mères des sources minérales de Kreuznach, de Kissingen et de Nauheim, contiennent aussi des quantités appréciables de composés de cœsium et de rubidium, ainsi que le prouvent les analyses suivantes faites dans notre laboratoire :

Eaux mères de la source minérale de Kissingen.

Dans 1000 parties :

	gr
Chlorure de magnésium	189,59
Sulfate de magnésie	36,01
Chlorure de sodium	41,37
Chlorure de potassium	18,72
Bromure de potassium	10,62
Chlorure de lithium	12,85
Chlorure de cœsium	traces.
Chlorure de rubidium	traces.
	309,16

Eaux mères de la source minérale de Theodorshall près Kreuznach.

Dans 1000 parties :

	gr
Chlorure de calcium	332,39
Chlorure de magnésium	32,45
Chlorure de strontium	2,86
Chlorure de sodium	3 44
Chlorure de potassium	17,12
Bromure de potassium	6,89
Iodure de potassium	0,08
Chlorure de lithium	14,53
Chlorure de cœsium	traces sensibles.
Chlorure de rubidium	traces.
	409,76

Le sel qui se dépose par cristallisation de ces eaux mères ne paraît pas renfermer de cœsium et de rubidium. Il est remarquable par la forte quantité de chlorure de strontium qu'il contient. M. Sieber, qui l'a analysé dans notre laboratoire, lui a trouvé la composition suivante pour 1000 parties :

Chlorure de calcium	54,28
Chlorure de magnésium	2,76
Chlorure de strontium	11,19
Chlorure de sodium	2,01
Chlorure de potassium	7,98
Eau	21,78
	100,00

Il semble, d'après ces analyses, que le cœsium et le rubidium sont des corps assez généralement répandus dans les sources minérales salées. On les rencontre encore en quantité appréciable dans les sources thermales salines riches en alcalis. Pour en citer un exemple, nous dirons que dans

les sources thermales de Ungemach et de l'Enfer à Baden-Baden, nous avons trouvé ces chlorures en quantité relativement importante.

La source d'Ungemach, d'après une analyse faite dans notre laboratoire, contient pour 10 000 parties d'eau :

	gr
Bicarbonate de chaux	1,475
Bicarbonate de magnésie	0,712
Bicarbonate de protoxyde de fer	0,010
Bicarbonate de protoxyde de manganèse	traces.
Sulfate de chaux	2,202
Sulfate de strontiane	0,023
Sulfate de baryte	faibles traces.
Chlorure de calcium	0,463
Chlorure de magnésium	0,126
Chlorure de sodium	20,834
Chlorure de potassium	1,518
Bromure de potassium	traces.
Chlorure de lithium	0,451
Chlorure de rubidium	0,013
Chlorure de cœsium	traces.
Silice	1,230
Alumine	0,001
Acide nitrique combiné	0,030
Ammoniaque combinée	0,008
Acide arsénique combiné	traces.
Acide phosphorique combiné	traces.
Oxyde de cuivre combiné à un acide	faibles traces.
Matières organiques indéterminées	traces.
Acide carbonique libre	0,456
	29,552

Dans l'eau de Kochbrunnen a Wiesbaden, et dans la source de Soden près Francfort, provenant d'un forage récent, on trouve encore à côté des sels de lithium et de strontiane les composés du cœsium et du rubidium; les eaux mères, provenant de 6 à 8 litres de ces eaux, suffisent en

effet pour donner un précipité de platine, qui, après les lavages à l'eau bouillante, présente à l'analyse spectrale les caractères distinctifs de ces métaux. Nous n'avons pu, par des recherches exécutées sur de petites quantités, trouver encore le rubidium et le cœsium ni dans les cendres des plantes marines et terrestres, ni dans le salpêtre du Chili, ni dans aucun des alcalins livrés au commerce.

Après ces considérations sur l'état naturel du cœsium et sur sa dissémination, nous allons nous occuper de la méthode d'extraction que nous avons employée pour obtenir à l'état de pureté les divers composés de ce métal. On a presque toujours affaire à un mélange de sels renfermant du potassium, du cœsium et du rubidium, du sodium et du lithium; on sépare alors les trois premiers des deux autres au moyen du chlorure de platine. Le précipité contenant les trois chlorures doubles est lavé une vingtaine de fois, et chaque fois avec une très-petite quantité d'eau bouillante; grâce à la solubilité relativement grande du sel de potassium, ce dernier se trouve éliminé ainsi en très-grande partie. On réduit alors le précipité de platine renfermant encore un peu de potassium, par un courant d'hydrogène, à la température du rouge naissant, chaleur à laquelle les chlorures de rubidium et de cœsium ne fondent pas encore. On sépare par lixiviation les chlorures métalliques que l'on dissout ensuite dans environ 70 fois leur poids d'eau. Avec le platine des résidus, on prépare du nouveau chlorure de platine, et on en fait une dissolution d'une concentration à peu près égale à celle des chlorures alcalins; on porte les deux liquides à l'ébullition et on les mélange. Quand, au bout de quelques instants et par le refroidissement de la liqueur, le précipité s'est suffisamment rassemblé, on le jette sur un filtre, et on le dessèche. On répète ce traitement jusqu'à ce que, soumis à l'appareil spectral, le produit ne donne plus la raie $K\alpha$, ou tout au moins jusqu'à ce qu'elle soit à peine perceptible. La matière ne consiste plus

alors qu'en chlorure de rubidium et chlorure de cœsium. Pour enlever le premier, on se fonde sur la solubilité du carbonate d'oxyde de cœsium dans l'alcool absolu, liquide qui ne dissout pas le carbonate d'oxyde de rubidium.

La séparation du cœsium par le traitement répété des carbonates par l'alcool est cependant difficile, parce que les deux carbonates paraissent former un sel double qui n'est pas tout à fait insoluble dans l'alcool; c'est pourquoi nous avons préféré le procédé suivant : Nous avons traité les sulfates de ces bases par de l'eau de baryte afin de rendre les alcalis caustiques, et nous avons évaporé ces alcalis dans une capsule d'argent avec du carbonate d'ammoniaque, de manière à carbonater le cinquième environ de leur masse. L'alcool enlève alors de ce mélange une certaine quantité d'oxyde de cœsium et laisse le carbonate d'oxyde de rubidium contenant encore du cœsium. Par ce traitement répété cinq ou six fois en ayant soin de n'employer chaque fois que le moins d'alcool possible, on obtient de l'hydrate d'oxyde de cœsium exempt d'hydrate d'oxyde de rubidium, comme on peut s'en assurer aisément dans l'appareil spectral. Il est à peine besoin de dire ici que les nombreux résidus obtenus dans le cours de cette préparation doivent être traités comme la substance primitive, et qu'on peut extraire, sans trop de perte, le platine qui a servi à ces opérations.

Pour déterminer approximativement l'équivalent du cœsium, nous avons fait les essais suivants :

D'une certaine quantité de chloroplatinate de rubidium et de cœsium, débarrassé autant que possible du potassium par des lavages à l'eau bouillante, nous avons séparé le chlorure de cœsium, comme il vient d'être dit, et nous avons dosé le chlore qu'il contenait, à l'état de chlorure d'argent :

$0^{gr},5219$ de sel ont donné $0,4995$ de chlorure d'argent.

On a soumis ce chlorure une deuxième fois au même traitement.

1gr,7690 ont donné 1,6548 de chlorure d'argent.

Un troisième traitement a laissé une matière dont

0gr,3727 ont fourni 0,3402 de chlorure d'argent.

En répétant encore une quatrième fois la même opération :

Le chlorure nous a donné pour 1gr,3860 de sel, 1,2518 de chlorure d'argent.

Après un cinquième traitement :

La substance obtenue a donné, pour 1gr,0124 de matière, 0,9144 de chlorure d'argent.

Enfin, après une sixième opération semblable,

0gr,4572 de substance ont produit 0,4126 de chlorure d'argent.

100 parties de la matière ainsi traitée ont donc donné :

Après la	première purification. . .		95,708	de chlorure d'argent.
»	seconde	»	93,486	»
»	troisième	»	91,280	»
»	quatrième	»	90,318	»
»	cinquième	»	90,320	»
»	sixième	»	90,245	»

Ces nombres indiquent qu'à partir du quatrième traitement de la masse saline par l'alcool on obtient un sel qui présente une composition constante. Si l'on calcule d'après les trois dernières expériences l'équivalent du cœsium, on

nombres suivants :

123,31
123,31
123,44

Moyenne... 123,35

Comme la plupart des sels de rubidium et de cœsium sont isomorphes avec les sels de potassium, on ne peut admettre que le nombre 123,35 soit un multiple ou un sous-multiple de l'équivalent du cœsium. Ce nouveau métal est donc, chose très-remarquable, de tous les corps simples connus, après l'or et l'iode, celui qui présente l'équivalent le plus élevé.

IV. — Du cœsium métallique et de quelques-uns de ses composés.

A. *Métal.*

Lorsqu'on fait passer le courant d'une pile puissante dans du chlorure de cœsium fondu, on voit se produire absolument les mêmes phénomènes que pour le chlorure de potassium et le chlorure de rubidium.

L'amalgame de cœsium, au contraire, se produit plus difficilement dans une dissolution aqueuse de chlorure que l'amalgame de rubidium, toutes conditions égales d'ailleurs. On ne peut l'obtenir sous la forme solide et cristalline qu'à l'aide d'un courant très-puissant ; cet amalgame est alors blanc d'argent, granuleux et cristallin. Il s'oxyde à l'air beaucoup plus rapidement que l'amalgame de rubidium, et décompose l'eau très-facilement.

A l'égard des amalgames de sodium, de potassium et de rubidium, en présence du chlorure de potassium comme liquide conducteur, il est électropositif. On doit, d'après cela, considérer le cœsium comme le plus électropositif de tous les corps simples connus.

B. *Hydrate d'oxyde de cœsium.*

Cs O, HO.

La manière dont se comporte le chlorure de cœsium fondu dans le circuit de la pile permet à peine de douter que ce métal, comme le potassium, forme un sous-oxyde. Se combine-t-il à l'oxygène, pour donner un peroxyde, comme sa grande analogie avec le potassium le fait présumer? c'est ce que nous n'avons pas encore cherché. L'oxyde hydraté, que nous avons préparé comme le composé correspondant du rubidium, est en tous points analogue à ce dernier. Il renferme 1 équivalent d'eau, que l'on ne peut lui enlever par la chaleur. Il est extrêmement déliquescent; au contact de l'eau il s'échauffe très-fortement; il est au moins aussi caustique que la potasse ou que l'hydrate d'oxyde de rubidium. Il se dissout facilement dans l'alcool, en produisant un liquide sirupeux.

C. *Carbonate d'oxyde de cœsium.*

Cs O, CO^2.

On le prépare comme le carbonate d'oxyde de rubidium, en traitant une dissolution bouillante de sulfate d'oxyde de cœsium par l'eau de baryte, en évaporant à siccité le liquide alcalin en présence du carbonate d'ammoniaque, et en enlevant par la filtration la petite quantité de carbonate de baryte qui s'est formée. La dissolution sirupeuse du carbonate de cœsium donne des cristaux hydratés, confus, qui, à l'air, tombent très-facilement en déliquescence. Chauffés, ces cristaux fondent facilement dans leur eau de cristallisation et abandonnent le sel anhydre sous forme d'une masse blanche, sablonneuse, friable, qui absorbe avec une très-grande avidité la vapeur d'eau de l'atmosphère et se liquéfie. Le sel anhydre fond déjà au rouge, et l'on peut le

porter au blanc, température à laquelle il commence à se volatiliser, sans lui faire perdre son acide carbonique. Chauffé sur un fil de platine, il se volatilise aisément et complétement. Sa dissolution aqueuse possède une réaction et une saveur fortement alcalines ; elle produit au toucher la même impression qu'un corps gras et corrode la peau au bout de quelque temps. De l'eau renfermant seulement un $\frac{1}{10000}$ de sel réagit encore sensiblement sur le papier de tournesol rougi. Le carbonate d'oxyde de cœsium possède la propriété, remarquable pour un carbonate alcalin, d'être soluble dans l'alcool absolu.

100 parties d'alcool, à 19°, en dissolvent 11,1, et au point d'ébullition de l'alcool, 20,1 parties environ. Le sel cristallise dans la dissolution alcoolique refroidie promptement en petits cristaux granuleux et confus. Par le refroidissement lent et à une température inférieure à 0°, nous avons vu se produire dans une dissolution alcoolique, qui, outre le carbonate, renfermait encore beaucoup d'oxyde de cœsium caustique, des aiguilles d'un pouce de long et lamelleuses. $0^{gr},7921$ de carbonate fondu ont perdu par l'action de l'acide sulfurique étendu $0^{gr},1120$ d'acide carbonique. Ce sel a donc la composition suivante :

		Calculé.	Trouvé.
CsO....	131,35	85,65	85,86
CO^2.....	22,00	14,35	14,14
	153,35	100,00	100,00

D. *Bicarbonate d'oxyde de cœsium.*

$$CsO, 2\,CO^2 + HO.$$

En plaçant une dissolution de carbonate d'oxyde de cœsium dans une atmosphère d'acide carbonique, on transforme le sel au bout de quelques jours en bicarbonate. Eva-

porée dans l'air sur l'acide sulfurique à la température ordinaire, la liqueur laisse déposer de gros cristaux, groupés confusément, striés, inaltérables à l'air, et qui ont un aspect prismatique; ils ont une faible réaction alcaline; leur dissolution dégage de l'acide carbonique par l'ébullition ; quant à l'aspect, il n'y a pas de différence entre ce bicarbonate et le sel correspondant de rubidium. $0^{gr},8155$ de carbonate d'oxyde de cœsium fondu placés pendant longtemps dans une atmosphère d'acide carbonique, et desséchés ensuite sur l'acide sulfurique à la température ordinaire et à l'air, ont subi une augmentation de poids de $0^{gr},1606$. La composition du sel est donc

		Calculé.	Trouvé.
CsO....	131,35	71,25	71,56
$2CO^2$...	44,00	23,87	28,44
HO....	9,00	4,88	
	184,35	100,00	100,00

E. *Azotate d'oxyde de cœsium.*

CsO, AzO^5.

Ce sel ne renferme point d'eau de cristallisation ; il est inaltérable à l'air, et se dépose de sa dissolution aqueuse en petits cristaux transparents ayant l'aspect prismatique ; les faces du prisme sont généralement mieux développées que les faces terminales. Les cristaux que l'on obtient par une évaporation lente à 14°, appartiennent au système hexagonal et sont isomorphes avec l'azotate d'oxyde de rubidium. La forme fondamentale est un dodécaèdre hexagonal tronqué, dont les angles culminants sont de 142° 56′ et les angles sur les *arêtes latérales* de 78° 58′. Le rapport des axes est $1 : a = 1 : 0,71348$.

Les faces qui ont pu être observées sont les suivantes

(*Pl. III*, *fig.* 6) :

P. ∞P. P2. ∞P2 oP. $\frac{3}{4}$P.

r *p* r_1 p_1 *o* *q*.

	Trouvé.	Calculé.
	° ′	° ′
$p - p_1$.....	149.59	150.0
$p_1 - p$......	149.58	150.0
$r - p_1$ (1)..	129.29	»
$r_1 - p_1$.....	125.28	125.30
$r - r_1$......	161.41	161.28
$r - q$.....	172.0	172.14
$r_1 - o$.....	144.39	144.30

Si l'on considère la forme fondamentale désignée comme un dodécaèdre hexagonal du second ordre, le dodécaèdre hexagonal de premier ordre correspondant donne par une modification hémiédrique un rhomboèdre de 106° 40′. Dans cette forme, le nitrate d'oxyde de cœsium et celui de rubidium se trouvent être isomorphes avec les nitrates de soude et de potasse. Car l'on a

Azotate d'oxyde de cœsium....	106° 40′
Azotate de potasse	106° 30′
Azotate de soude............	106° 36′

Par une cristallisation plus rapide, le sel se dépose sous forme de longs prismes aigus, portant un grand nombre de cannelures longitudinales. Il présente une saveur salée, fraîche, amère, si semblable à celle du nitre, que l'on ne peut pas, par ce caractère, distinguer ces deux sels l'un de l'autre.

Chauffé, ce nitrate fond déjà au-dessous du rouge en un liquide mobile qui, à une température plus élevée, dégage

(1) Cet angle à servi à calculer la forme fondamentale.

de l'oxygène en se transformant d'abord en nitrite d'oxyde de cœsium, puis, par l'action de l'eau contenue dans l'air, en hydrate d'oxyde de cœsium caustique, qui attaque le platine et le verre.

Ce sel est très-peu soluble dans l'alcool absolu (1).

Le nitrate d'oxyde de cœsium est un peu moins soluble dans l'eau que le sel de potasse correspondant ; tandis que 100 parties d'eau à 3°,2 dissolvent 16,1 parties de ce dernier, elles ne dissolvent, dans les mêmes conditions, que 10,58 parties de sel de cœsium.

3gr,0567 de nitrate d'oxyde de cœsium pur, traités par l'acide sulfurique et fortement calcinés, ont donné 2gr, 3823 de sulfate.

On a donc :

		Calculé.	Trouvé.
CsO......	131,35	70,87	70,80
AzO^5.....	54,00	29,13	29,20
	185,35	100,00	100,00

F. *Bisulfate d'oxyde de cœsium.*

$CsO, 2SO^3$.

Si l'on traite du carbonate d'oxyde de cœsium par un excès d'acide sulfurique, et qu'on chauffe ensuite progressivement le mélange, il se dégage de l'acide sulfurique, jusqu'à ce que la température atteigne presque la chaleur rouge. La matière présente alors l'aspect d'un liquide limpide comme l'eau, qui par refroidissement se prend en une masse cristalline. Le sel acide ainsi obtenu, dissous dans l'eau, puis soumis à une évaporation lente, se dépose sous forme de petits

(1) D'après Berzelius, le salpêtre est complétement insoluble dans l'alcool. La faible solubilité du sel de cœsium dans ce dissolvant ne peut donc servir de moyen de séparation, ainsi que l'un de nous l'avait d'abord cru et annoncé.

mbiques, courts, tronqués, à angles droits sur les extrémités, et présentant des troncatures tangentes sur les arêtes latérales. Ces cristaux appartiennent au sytème rhombique; le rapport des axes horizontaux est environ le suivant :

$$a : b = 1 : 1,38.$$

Ces cristaux sont trop mal formés, trop petits, et leurs faces trop peu brillantes pour qu'on ait pu les mesurer exactement avec le goniomètre à réflexion.

On n'a pas pu davantage déterminer le rapport existant entre l'axe principal et les axes horizontaux, parce qu'il ne se trouvait pas de face suffisamment nette sur les arêtes terminales du prisme. Les cristaux sont représentés (*Pl. III, fig.* 4).

	Calculé.	Trouvé.
$p - p$ à a.....	107°37'	108°
$p - b$.........	126°	

Le bisulfate d'oxyde de cœsium possède une réaction et une saveur très-fortement acides; il est cependant inaltérable à l'air. A une température assez basse (au-dessous du rouge), il fond tranquillement; à une température plus élevée, il dégage de l'acide sulfurique anhydre en se boursouflant, et il reste du sulfate neutre d'oxyde de cœsium solide qui ne redevient liquide qu'au rouge jaune.

G. *Sulfate neutre d'oxyde de cœsium.*

CsO, SO^3.

La dissolution aqueuse de ce sel possède une saveur fade d'abord, laissant un arrière goût d'amertume. La solubilité dans l'eau du sulfate d'oxyde de cœsium est beaucoup plus grande que celle du composé de potasse correspondant. 100 parties d'eau à — 2° centigrades ne dissolvent pas moins 158,7 parties de sulfate de cœsium, tandis qu'elles

dissolvent seulement 8,0 parties de sulfate de potasse. Par une évaporation lente sur l'acide sulfurique, la dissolution aqueuse laisse déposer de petits cristaux confus, durs, ayant l'aspect de prismes courts et aplatis, rayonnés et groupés en faisceaux. Ces cristaux sont anhydres, complétement inaltérables à l'air, et insolubles dans l'alcool. Nous n'avons pas encore pu nous procurer jusqu'ici d'échantillons mesurables.

On en a fait l'analyse en transformant le carbonate en sulfate.

$0^{gr},7921$ de carbonate d'oxyde de cœsium fondu ont fourni 0,8828 de sulfate fondu,

Ce qui donne :

		Calculé.	Trouvé.
CsO.....	131,35	76,66	76,85
SO^3......	40,00	23,34	23,15
	171,35	100,00	100,00

Le sulfate d'oxyde de cœsium donne avec les sulfates de protoxyde de cobalt, de protoxyde de nickel, de magnésie, etc., une série de sels doubles très-beaux, cristallisant très-facilement et contenant 6 équivalents d'eau de cristallisation; ils sont isomorphes avec les sels correspondants de potassium et de rubidium. Les cristaux présentent les faces suivantes :

$$0P . \infty P . + P . [P\infty] . + 2P\infty . \infty P2.$$

Avec le sulfate d'alumine le sulfate d'oxyde de cœsium donne un sel double contenant 24 équivalents d'eau, qui cristallise dans le système régulier comme les aluns de potasse et d'oxyde de rubidium.

H. *Chlorure de cœsium.*

CsCl.

Si l'on neutralise le carbonate d'oxyde de cœsium par l'acide chlorhydrique et que l'on évapore la dissolution, le chlorure de cœsium cristallise en petits cubes anhydres, groupés confusément. Par une cristallisation rapide, le sel donne des cristaux groupés en aigrettes, comme le sel ammoniac et le chlorure de potassium. Le chlorure de cœsium fond déjà au rouge naissant, et se volatilise à une température plus élevée, beaucoup plus facilement encore que le chlorure de potassium en donnant des vapeurs blanches. Par le refroidissement, le sel fondu se prend en une masse blanche opaque qui attire vivement l'humidité de l'air et se liquéfie. Lorsqu'on le chauffe longtemps au contact de l'air, il devient légèrement basique.

Dans l'expérience que nous avons rapportée plus haut à propos de la détermination de l'équivalent :

$1^{gr},0124$ de chlorure de cœsium, dont la dissolution était parfaitement neutre, ont donné 0,9133 de chlorure d'argent et 0,0009 d'argent métallique provenant des cendres du filtre ;

Ce qui correspond à :

		Calculé.	Trouvé.
Cs.......	123,35	77,67	77,67
Cl.......	35,46	22,33	22,33
	158,81	100,00	100,00

I. *Chloroplatinate de cœsium.*

$PtCl^2$, CsCl.

En traitant une dissolution aqueuse de chlorure de cœsium par du bichlorure de platine, il se produit un précipité jaune ; la couleur de ce précipité est un peu plus claire

que celle du chloroplatinate de potassium, parce qu'il est plus difficilement soluble que celui-ci et se précipite à un plus grand état de division. Le précipité est anhydre, et, examiné au microscope, consiste en petits octaèdres réguliers, transparents, jaune de miel. 100 parties d'eau dissolvent de ce composé :

A 0° centigrades. .	0,021	partie.
A 11°.	0,072	»
A 40°.	0,118	»
A 68°.	0,234	»
A 100°.	0,382	»

Ces nombres représentent les moyennes de plusieurs expériences exécutées avec le plus grand soin, et qui ont donné des résultats d'une concordance satisfaisante. Comme presque tout le platine du commerce est très-impur et qu'il présente fréquemment un équivalent trop faible de 6 à 8 pour 100, nous avons d'abord purifié celui qui devait nous servir dans ces recherches, ainsi que celui que nous avons employé dans les analyses du chloroplatinate de rubidium. Pour cela nous avons d'abord fondu dans une capsule de platine le chloroplatinate de potassium, avec le mélange très-fusible de parties égales de carbonate de potasse et de carbonate de soude; nous avons alors lessivé cette masse par l'eau et dissous le résidu dans l'eau régale étendue. Ce n'est qu'après avoir répété cette opération cinq fois, que nous avons obtenu du platine dont l'équivalent s'éloigne très-peu de 99,1.

L'analyse du sel double de platine a été faite de la manière suivante :

On a placé le sel double pesé dans un tube en U de verre peu fusible, et on l'a desséché de 160° à 170° dans un bain de chlorure de zinc; on l'a pesé de nouveau; on a chauffé ensuite au petit rouge ce tube placé dans un lit de magnésie, en faisant passer un courant d'hydrogène sec

sur le sel, puis on a déterminé la perte de poids; on a alors séparé du platine le chlorure de cœsium par l'eau bouillante, et cela fait, après avoir pesé séparément le chlorure de cœsium et le platine, on a précipité le chlore du chlorure de cœsium par une dissolution d'argent. L'expérience a donné les nombres suivants :

	gr
Chloroplatinate de cœsium employé. .	8,6412
Perte par la réduction dans H.......	1,8725
Platine obtenu....	2,6138
Chlorure de cœsium isolé...........	4,1544
Chlorure d'argent obtenu...........	3,7506

d'où l'on déduit :

			Calculé.	Trouvé.
Chlorure de platine.	Pt	99,10	30,14	30,25
	Cl^2	70,92	21,57	21,67
Chlorure de cœsium..	Cs	123,35	37,51	37,35
	Cl	35,46	10,78	10,53
		328,83	100,00	99,80

Il n'est pas sans intérêt de comparer la solubilité des chloroplatinates de cœsium, de rubidium et de potassium. La solubilité de ce dernier a été étudiée avec un soin tout spécial, et les nombres suivants indiquent les moyennes des nombreux essais dont les résultats furent très-concordants.

100 parties d'eau dissolvent :

A 0°,0 centigrades	0,724 part.	de chloroplatinate de potassium.
A 6°,8........	0,873	»
A 13°,8........	0,927	»
A 46°,5........	1,776	»
A 71°,0........	3,018	»
A 100°,0........	5,199	»

Si, par interpolation, on cherche les rapports de solution

des chloroplatinates de rubidium, de cœsium et de potassium de dix en dix degrés, on a les nombres suivants pour 100 parties d'eau :

	Sel de potassium.	Sel de rubidium.	Sel de cœsium.
0° centigrades..	0,74	0,184	0,024
10°............	0,90	0,154	0,050
20°............	1,12	0,141	0,079
30°............	1,41	0,145	0,110
40°............	1,76	0,166	0,142
50°............	2,17	0,203	0,177
60°............	2,64	0,258	0,213
70°............	3,19	0,329	0,251
80°............	3,79	0,417	0,291
90°............	4,45	0,521	0,332
100°............	5,18	0,634	0,377

La *fig.* 3, *Pl. III* représente la courbe de solubilité de ces divers sels.

V. — Réactions des composés du rubidium et du cœsium.

Le cœsium et le rubidium ne sont précipités ni par l'acide sulfhydrique ni par le carbonate d'ammoniaque. Ces deux métaux doivent donc toujours être recherchés dans le groupe qui renferme la magnésie, la lithine, la soude et la potasse. Ils diffèrent de la magnésie, de la lithine et de la soude en ce que, comme la potasse, ils sont précipités par le chlorure de platine. Ni l'oxyde de rubidium, ni l'oxyde de cœsium ne peuvent être distingués de la potasse par les réactifs qui décèlent les bases.

Ces trois oxydes donnent un précipité cristallin avec l'acide tartrique, une poudre opalescente et transparente avec l'acide hydrofluosilicique; par l'acide perchlorique, ils donnent tous trois un précipité cristallin et granuleux. Tous trois, quand ils ne sont point combinés à des acides

fixes, se volatilisent complétement sur le fil de platine en colorant la flamme en violet. Ce violet cependant est plus bleuâtre pour le potassium, plus rougeâtre pour le rubidium et plus rouge encore pour le cœsium. A la vérité ces petites différences ne sont appréciables que lorsqu'on produit les trois flammes l'une à côté de l'autre, et que les sels qui se volatilisent sont parfaitement purs.

Quant à leur manière de se comporter vis-à-vis des réactifs, les deux nouveaux éléments ne peuvent pas par conséquent être distingués du potassium. Le seul moyen pour les reconnaître lorsqu'ils se trouvent mélangés au potassium, est celui qu'offre l'analyse spectrale.

Les spectres du rubidium et du cœsium sont des plus caractéristiques et remarquables par leur grande beauté. Pour les étudier et en déterminer l'orientation, nous nous sommes servis d'un appareil perfectionné, dont l'emploi, dans tous les cas, est de beaucoup préférable à celui de l'instrument que nous avons décrit dans notre premier Mémoire. Non-seulement il est plus commode à manier, mais il donne encore des images plus nettes et mieux accusées; il permet en outre de comparer rigoureusement entre eux les spectres produits par deux sources lumineuses et de mesurer la position des raies à l'aide d'une échelle micrométrique (1).

L'appareil est représenté *fig.* 1, *Pl. III*. A l'extrémité supérieure du pied en fonte F est vissée une plaque de laiton qui supporte le tube A et un prisme en flint-glass P, d'un

---

(1) Cette échelle millimétrique était tracée sur une lame de verre, que l'on avait d'abord recouverte d'une légère couche de noir de fumée et de cire dissoute dans la glycérine. On avait alors des divisions et des nombres clairs sur un fond noir, et par la reproduction photographique des divisions et des nombres tracés en noir sur un fond transparent. Pour notre appareil spectral, il vaudrait mieux se servir d'une échelle à divisions claires sur un fond noir. Des micromètres ont été parfaitement établis, dans ces conditions, par MM. Salleron et Ferrier, de Paris.

angle de réfraction de 60°. Le tube A est muni d'une lentille convergente à celle de ses extrémités qui regarde le prisme ; il est fermé à l'autre bout par une plaque présentant une fente verticale. A ce pied se trouvent adaptés deux autres bras pouvant tourner autour de l'axe ; l'un d'eux porte une lunette B d'un grossissement de 8 environ munie d'une vis de rappel R, et l'autre un tube C. A l'extrémité qui est dirigée vers le prisme, ce tube porte une lentille convergente et à l'autre bout une échelle qui, se réfléchissant sur la face antérieure du prisme, arrive à l'œil de l'observateur qui regarde dans la lunette B. Cette échelle est l'image photographique d'une échelle millimétrique que l'on a obtenue en réduisant à $\frac{1}{15}$ environ dans la chambre obscure une échelle divisée sur verre. On la recouvre avec soin d'étain laminé, de façon à ne laisser de visible que la partie étroite portant les divisions et les numéros.

La fente représentée (*Pl.* 2, *fig. III*) sur une plus grande échelle n'est libre que dans sa moitié supérieure ; la moitié inférieure est recouverte par un petit prisme de verre équilatéral, qui, par réflexion totale, envoie à travers la fente les rayons de la source lumineuse D, tandis que les rayons de la source lumineuse F traversent directement la moitié supérieure de la fente. Un petit écran S placé au-dessus du prisme empêche la lumière de D d'arriver à la moitié supérieure de la fente. Grâce à cette disposition, l'observateur aperçoit les spectres des deux sources lumineuses placés immédiatement l'un sur l'autre, et peut juger avec facilité de la concordance des raies de ces spectres, ou de leur différence (1).

---

(1) L'appareil qui a servi à MM. Kirchhoff et Bunsen a été construit par M. C.-A. Steinheil de Munich. On le trouve aujourd'hui à Paris chez plusieurs fabricants d'instruments de physique. M. Duboscq a apporté à cet appareil des modifications qui en rendent le maniement très-commode ; il a imaginé notamment une disposition particulière du petit prisme de la

Vo[illegible]llation de cet appareil et la manière de s'en servir :

A l'aide de la vis R on allonge la lunette B assez pour que l'on puisse voir distinctement un objet placé à une grande distance ; on la fixe alors dans l'anneau destiné à la porter en ayant soin de desserrer les vis α et β. Cela fait, on visse la lunette A à sa place, et puis on dispose les deux lunettes de manière que leurs axes soient à peu près dans le prolongement l'un de l'autre ; on élargit ensuite assez la fente pour qu'elle soit visible pour l'œil de l'observateur qui regarde à travers la lunette ; on fixe celle-ci à son support au moyen des vis α et β, dont l'une a pour objet d'immobiliser la lunette, tandis que l'autre sert à l'élever ou à l'abaisser ; on s'arrange de telle sorte que le milieu de la fente se trouve à peu près au milieu du champ de la lunette. On met alors le prisme en place après avoir éloigné le petit bras représenté en γ. Quand on a disposé le prisme suivant les lignes tracées sur la table de laiton, entre lesquelles on fait entrer l'angle saillant, on serre le bras, ce qui donne au prisme une position invariable. Si l'on dirige alors l'axe du tube A vers une source lumineuse, par exemple la flamme d'une bougie, on voit se produire le spectre de celle-ci dans la moitié inférieure de la lunette B, quand en la faisant tourner sur le pied F on fait faire à cette lunette un angle convenable. Après avoir déterminé la position de la lunette, on fixe le tube C au bras destiné à le porter. On donne à celui-ci une direction convenable en le faisant tourner sur le pied F, afin que l'échelle qui y est fixée vienne se reproduire dans le tube B, après s'être réfléchie sur la face antérieure du prisme P. On donne par tâtonnement à cette image une netteté parfaite. Par une rotation de ce tube sur son axe, on

---

lunette B (*fig.* 2), qui permet de nettoyer très facilement la fente, ce qui a une très-grande importance au point de vue de la netteté des spectres.

(L. GRANDEAU.)

s'arrange de façon que l'extrémité des lignes qui forment les divisions, soient placées parallèlement aux extrémités des raies du spectre, et l'on fait, au moyen de la vis S, coïncider le micromètre avec l'extrémité du spectre.

On peut employer deux méthodes pour disposer les sources lumineuses D et E. La première repose sur l'observation des raies brillantes qui se produisent dans le spectre du cône intérieur d'une flamme de gaz non éclairante, et qui ont été si bien étudiées par Swan. En amenant la lampe E vers la fente, on trouve facilement une position pour laquelle ces raies deviennent visibles ; cette position une fois trouvée, on recule peu à peu la lampe vers la gauche, jusqu'à ce que les raies disparaissent complétement ou à peu près complétement. Le bord droit de la flamme se trouve alors éclairer la fente, et c'est dans cette partie qu'on place la perle du sel à examiner. On emploie le même procédé pour disposer la source lumineuse D.

Voici la seconde méthode. On place la lunette B de telle façon, que la partie la plus brillante du spectre d'une flamme de bougie vienne se reproduire à peu près sur le milieu du champ. On amène alors la bougie dans la direction de l'axe de la lunette pour que la flamme vienne frapper l'oculaire. Cela fait, on cherche devant la fente la position qui donne à l'œil le plus grand éclat à la moitié supérieure de cette fente. On place alors la lampe E de façon que la fente ne laisse passer qu'une faible partie de la flamme, et c'est dans cette partie qu'on introduit la perle dont on veut avoir le spectre. On trouve de même la position de la lampe D, dont la lumière est réfléchie, grâce au petit prisme, dans la moitié inférieure de la fente.

La vis ε sert à donner à la fente une largeur proportionnée à l'intensité de la source lumineuse et à la pureté du spectre que l'on veut obtenir.

On empêche toute lumière étrangère de tomber sur la lunette au moyen d'un linge noir, muni d'une ouverture

afin de laisser passer le tube C, et qui repose su[illegible]me P et sur les tubes A et B.

[illegible]:lairer le mieux possible l'échelle, on emploie [illegible]s une flamme brillante dont on dirige toute la [illegible]ır cette échelle, en affaiblissant au besoin son [illegible]ıar un morceau de papier de soie qui ne laisse [illegible]ement que les divisions de l'échelle. On peut [illegible] ec facilité modifier la flamme de manière à [illegible] échelle en lui donnant l'intensité lumineuse né[illegible] du sp[illegible].

Pou[illegible] des [illegible]pectres du rubidium et du césı[illegible] avons [illegible] parlé dans notre premier [illegible] s[illegible]ect[illegible]utres métaux, nous avons emplo[illegible]s moyens su[illegible]

Or [illegible]se le tube [illegible] sorte, que le point marqué 10 [illegible] l'échelle [illegible]e tombe sur la raie D de Fraünhofer du spectre so[illegible] et on observe les places occupées alors par les lignes de Fraünhofer A, B, C, D, E, F, G, H sur l'échelle. On donne aux points ainsi déterminés sur l'échelle les noms A, B, C, etc. On calcule par interpolation et on forme une échelle qui porte dès lors des divisions correspondant aux raies A, B, C,.... et qui coïncident exactement avec les raies correspondantes de la première image spectrale. Quand on a cette échelle, on y trace les raies des nouveaux spectres après avoir déterminé leurs positions respectives. La *Pl. IV* représente une image de ces raies (1).

Nous avons adopté encore ici les mêmes raies que dans

---

(1) Cette figure ne concorde pas parfaitement avec les figures du spectre que nous avons déjà publiées. On peut, nous en sommes convaincus, remarquer que ces divers tirages offrent entre eux de grandes différences. Cela cependant ne présente aucun inconvénient grave : si l'on a, grâce à l'échelle dont nous avons parlé dans le texte, trouvé une raie de la figure qui soit voisine d'une raie correspondante déjà observée, on peut facilement et sûrement prouver l'identité des deux raies produites par le corps

notre Mémoire précédent, parce que, à cause de leur position, de leur éclat et de leur intensité, elles fournissent les meilleurs *points de repère*. A cette occasion nous répéterons encore ce que nous avons déjà dit, afin que l'on ne soit plus induit en erreur comme on l'a été tant de fois, en admettant d'après la présence des raies qui ne sont pas figurées dans nos spectres l'existence de nouveaux corps simples.

Nous avons dans ce but donné de nouveau les spectres du potassium et celui du soleil, parce que l'analogie si grande que présentent entre eux les nouveaux métaux et le potassium se retrouve encore dans leurs spectres. Tous les trois donnent à leur partie moyenne un spectre continu s'affaiblissant peu à peu vers les bords, très-brillant pour le potassium, un peu moins pour le rubidium, et encore moins pour le cœsium; pour les trois métaux, on remarque encore des raies très-intenses placées vers les extrémités rouge et bleue.

Parmi les raies produites avec le rubidium, on remarque surtout les raies Rbα et Rbβ, qui possèdent une intensité tèllement caractéristique, qu'elles permettent de servir à la détermination du métal. Les raies Rbδ et Rbγ, quoique

---

simple placé dans les deux flammes dont le rayonnement traverse la fente.

Il me semble utile d'ajouter à cette note des auteurs quelques remarques qui m'ont été suggérées par l'usage que j'ai fait de cet appareil depuis près de huit mois. Les indications fournies par le micromètre, *étalonné* comme on vient de le dire, ne sont exactes qu'à la condition de se servir toujours du même appareil. En effet l'espace occupé sur le spectre par les divisions du micromètre dépend essentiellement de la longueur du collimateur de ce micromètre, toutes choses restant égales d'ailleurs. Il s'ensuit que les spectres dessinés, en prenant pour point de repère la 100e division du micromètre et la raie D, par exemple, ne peuvent pas être rigoureusement comparés entre eux lorsque les dessins ont été faits à l'aide d'appareils différents. Il faut donc que chaque observateur définisse pour l'appareil dont il se sert, les positions relatives des raies observées, les dessins faits avec des micromètres dont les collimateurs n'ont pas *exactement* même foyer ne pouvant être utilement comparés entre eux. (L. Grandeau.)

moins fortement accusées, se montrent encore d'une façon très-caractéristique. Les positions de ces raies sont très-remarquables; elles tombent en effet toutes les deux au delà de la raie A de Fraünhofer. Celles qui se trouvent au delà de cette raie avaient été déjà remarquées dans le spectre solaire, mais en aidant l'œil d'un instrument grossissant. Les autres raies, qui tombent sur la partie continue du spectre, sont moins propres à servir de caractéristiques; car il faut, pour qu'elles apparaissent, employer une substance très-pure et donner à la lumière une grande intensité. C'est avec le nitrate, le chlorate et le perchlorate d'oxyde de rubidium, ainsi qu'avec le chlorure de rubidium, qu'on donne aux raies leur plus forte intensité, à cause de la grande instabilité de ces composés. Le sulfate d'oxyde de rubidium et les sels analogues donnent aussi un très-beau spectre. Même avec le silicate et le phosphate, ce spectre se montre encore avec netteté dans toutes ses parties.

Le spectre du cœsium est surtout caractérisé par deux raies bleues Csα et Csβ, qui se trouvent tout près de Srδ, et se font remarquer par une intensité d'un caractère tout spécial et des contours parfaitement tranchés. Près de celles-ci on peut encore voir la raie Csγ qui est la moins utile. Les raies jaunes et vertes que porte la figure et qui présentent une grande intensité lumineuse, ne peuvent servir à la recherche de petites quantités de cœsium combiné, mais elles peuvent être employées avec succès comme point de comparaison pour apprécier la pureté des composés de ce métal. Elles deviennent plus fortes et plus éclatantes que les raies jaunes et vertes du spectre du potassium, que nous n'avons pas reproduit sur la figure. Quant à la *netteté* des réactions, les divers composés du cœsium se comportent d'une façon parfaitement analogue aux combinaisons correspondantes du rubidium. Le chlorate, le phosphate et le silicate donnent des raies très-distinctes. Quant à leur *sensibilité*, les réactions des sels de cœsium

sont plus prononcées, au contraire, que celles des composés correspondants du rubidium. Une goutte d'eau s'élevant à peine à 4 milligrammes, et renfermant seulement $0^{mlg},0002$ de chlorure de rubidium, produit encore d'une manière très-sensible les raies Rbα et Rbβ. Dans les mêmes conditions, il suffit d'employer $0^{mlg},00005$ de chlorure de cœsium pour que l'on voie apparaître les raies Csα et Csβ.

Si l'on ajoute à un composé, soit de cœsium, soit de rubidium, un des corps faisant partie du groupe des alcalis, on reconnaît encore d'une manière nette la présence des nouveaux métaux, ainsi que le prouvent les expériences suivantes :

On a pris une goutte d'eau pesant environ 4 milligrammes et contenant un mélange de ces chlorures, et on l'a placée dans la flamme sur le bout aplati d'un fil de platine.

$0^{mlg},003$ de chlorure de cœsium se reconnaissent encore, même associés à 3 ou 400 fois cette quantité de chlorure de potassium ou de chlorure de sodium. $0^{mlg},003$ de chlorure de rubidium décèlent encore les réactions caractéristiques de ce métal, même quand ils sont mélangés à une quantité 100 ou 150 fois plus forte de chlorure de potassium ou de chlorure de sodium.

Un millième de milligramme de chlorure de cœsium s'aperçoit encore d'une façon sensible, même quand il se trouve associé à 1500 fois son poids de chlorure de lithium. $0^{mlg},001$ de chlorure de rubidium commence au contraire à ne plus donner de réaction très-sensible quand la proportion de chlorure de lithium dépasse 600 fois le poids du sel de rubidium.

En terminant ce Mémoire, nous ne pouvons passer sous silence une question sur laquelle nous nous proposons de revenir encore plus tard. Parmi le grand nombre de sels

de toutes sortes que nous avons examinés jusqu'ici, et que leur volatilité dans la flamme nous a permis de soumettre à l'analyse spectrale, nous n'en avons pas rencontré un seul qui n'ait pas donné les raies caractéristiques du métal malgré les grandes différences que présentent les éléments auxquels il se trouvait combiné. D'après cela, on serait donc tenté d'admettre que, dans tous les cas, les raies brillantes produites par un corps simple sont complétement indépendantes des autres éléments auxquels il se trouve chimiquement associé, et que les corps simples envisagés au point de vue des spectres que donnent leurs vapeurs agissent de la même manière qu'ils y soient ou non combinés. On ne peut cependant considérer comme justifiées ces deux hypothèses, car nous avons dit mainte fois que les raies brillantes du spectre d'un gaz en combustion doivent coïncider avec les raies d'absorption que montre ce gaz, lorsqu'il donne un spectre continu, doué d'un éclat suffisant. On sait en effet que les raies d'absorption de la vapeur d'iode ne se produisent pas avec l'acide iodhydrique et que d'un autre côté les raies d'absorption données par l'acide nitreux ne peuvent être obtenues en remplaçant ce composé par un mélange mécanique d'azote et d'oxygène.

Rien ne dément la possibilité qu'au rouge la nature de la combinaison chimique n'exerce sur les raies d'absorption une influence analogue à celle qu'on observe à basse température; mais si la nature de la combinaison a une influence sur les raies d'absorption dans un gaz incandescent, elle doit *nécessairement* modifier aussi les raies brillantes de son spectre.

Il semble résulter de ces considérations que les spectres des corps simples peuvent présenter des raies différentes, suivant la nature des combinaisons dans lesquelles ils sont engagés; mais il est très-possible que les sels que nous avons volatilisés dans la flamme ne persistent pas à l'état de sels, mais qu'ils se décomposent à cette température, de telle

sorte que ce sont toujours les vapeurs du métal libre qui donnent naissance aux raies du corps simple; il serait également probable, d'après cela, qu'un composé chimique donne toujours d'autres raies que les éléments qui le constituent.

Heidelberg, juin 1861.

MÉMOIRE SUR LA XYLOIDINE ET SUR DE NOUVEAUX DÉRIVÉS NITRIQUES DE LA FÉCULE;

PAR M. A. BÉCHAMP,
Professeur à la Faculté de Médecine de Montpellier.

1. Braconnot, à qui l'on doit la découverte de tant de combinaisons intéressantes, appelait *xyloïdine* tous les composés insolubles dans l'eau qu'il obtenait par l'action de l'acide nitrique sur la fécule, le ligneux, la gomme, etc. (1). Cette opinion fut admise jusqu'au jour où M. Schœnbein (2), faisant agir un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique concentrés sur le coton, obtint la substance très-explosive qu'il nomma *poudre-coton*, sans doute parce qu'elle avait conservé la forme et la texture de la substance type. A partir de ce moment, et lorsque M. Pelouze, qui avait déjà analysé la xyloïdine, eut publié son analyse de la

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LII, p. 290 et 293 (1833).

(2) *Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXXI, p. 7, d'après Jahresbericht von J. Liebig und H. Kopp (1849). Il est difficile de trouver la date précise de la découverte de M. Schœnbein. C'est par M. Dumas (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXXIII, p. 678 (1846) qu'a été faite chez nous la première communication sur la découverte de la pyroxyline.

pyroxyline (cellulose pentanitrique) (1), on pensa que les combinaisons explosives découvertes par le chimiste nancéien pouvaient bien n'être pas toutes identiques [bien que depuis, quelques personnes aient cru avoir transformé le coton en xyloïdine de Braconnot et l'amidon en pyroxyline (2)], et on réserva le nom très-impropre de xyloïdine (3) (ξύλον, bois, εἶδος, semblable) au produit nitrique que l'on obtient avec l'amidon. Mais l'on ne pouvait encore se fonder que sur l'analyse élémentaire pour établir des différences; or, comme je le montrerai plus loin, la composition élémentaire ne saurait décider la question dans tous les cas : il faut pouvoir remonter du dérivé au type primitif, c'est-à-dire régénérer la substance organique qui est la base du composé nitrique.

2. J'ai montré comment, par l'action de certains sels de protoxyde de fer, on pouvait régénérer le coton de la pyroxyline (4). Dans le même travail, j'ai annoncé que l'on pouvait, de la même manière, régénérer plusieurs substances de leurs dérivés nitriques (5), et notamment remon-

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXIV, p. 5 (1846). Avant ce travail (*Ibid.*, XXIII, p. 862) M. Pelouze avait déjà écrit : « La xyloïdine de M. Braconnot et la substance que j'ai trouvée en traitant la cellulose sous ses diverses formes, par l'acide nitrique concentré, ne sont pas identiques, quoiqu'elles aient une grande analogie de composition et de propriétés. »

(2) On peut voir dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXIII et XXIV, et dans quelques publications de la même époque, les divers travaux où l'on admettait la possibilité du passage du coton en dérivé nitrique de la fécule et réciproquement.

(3) « J'ai éprouvé des difficultés, dit Braconnot (*loco citato*, p. 293), pour désigner convenablement cette matière : comme elle m'a semblé participer un peu du ligneux, le nom de *xyloïdine* pourra peut-être lui convenir. » Braconnot n'avait pas analysé sa xyloïdine, et comme il avait constaté qu'elle n'altérait pas le *sulfate d'indigo*, il n'y soupçonna pas la présence possible de l'acide nitrique; il avait cependant remarqué que la chaleur la faisait déflagrer avec facilité.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 338.

(5) Par l'action de l'acétate ferreux on régénère les alcools de leurs éthers nitriques, la mannite, la gomme, la fécule, le ligneux de leurs combinaisons

ter de la xyloïdine à la fécule. Il y a donc un moyen de distinguer le dérivé nitrique de la fécule des combinaisons isomériques que l'on pouvait confondre avec lui. Mais il restait quelque chose à faire pour compléter l'histoire de la xyloïdine : en effet, sa composition ne me paraissant pas encore fixée avec assez de rigueur, je me proposais, aidé de mes précédentes recherches sur les dérivés nitriques du ligneux, de reprendre cette étude, lorsque j'en fus distrait par d'autres travaux ; c'est en la poursuivant que j'ai observé quelques particularités qui, en fixant mon attention, m'ont permis de rattacher ce travail à ceux que j'ai déjà publiés sur la pyroxyline (1) et sur la fécule (2).

3. *Sur la composition de la xyloïdine.* — Dans le Mémoire sur la pyroxyline qui vient d'être cité, j'ai admis pour la xyloïdine la formule que lui avait attribuée M. Pelouze (3), savoir :

$$C^{12}H^9O^9, NO^5,$$

qui exige

34,78 de carbone pour 100.

---

nitriques ; par le même agent on transforme la nitrobenzine, la nitronaphtaline, etc., l'acide nitrobenzoïque, etc., en produits nouveaux (dérivés amidés) qui contiennent tout l'azote du dérivé azotique. Je propose de réserver la qualification générique de *dérivés nitriques* aux composés de la première série et d'appeler les composés de la seconde du nom ancien de *dérivés nitrés*, si l'on n'aime mieux celui de *dérivés hypoazotiques* ou d'*hypoazotides*.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 338.

(2) *Ibid.*, 3e série, t. XLVIII, p. 458.

(3) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. VII, p. 713 (1838). Dans cette Note on lit les passages significatifs que voici : « La xyloïdine, premier produit de l'action de l'acide nitrique sur la fécule (le second produit, d'après l'auteur, est un acide non azoté), résulte de l'union de ces deux corps. C'est l'amidon ordinaire dans lequel un atome d'eau est remplacé par un atome d'acide nitrique...... C'est en quelque sorte un sel dans lequel l'amidon remplit, relativement à l'acide azotique, le rôle de base. » En France, à l'époque où M. Pelouze écrivait ces lignes (1838), on attribuait déjà à l'amidon la formule

$$C^{12}H^{10}O^{10}$$

et, en 1843, M. Dumas (*Traité de Chimie appliquée aux arts*) affirmait que la

Toutefois, ce savant académicien n'a pas publié les nombres qui ont servi à calculer cette formule. M. Buis-Ballot, qui plus tard a également analysé la xyloïdine, y a trouvé de 36,2 à 38,2 pour 100 de carbone (1). Des nombres qu'il a obtenus, ce chimiste a déduit la formule empirique

$$C^{15}H^{12}NO^{16},$$

qu'il traduit par la formule rationnelle

$$C^{15}H^{12}O^{12}, NO^{4}.$$

Ce savant suppose que la xyloïdine est formée en vertu de l'équation suivante (1) :

$$5C^{12}H^{10}O^{10} - 2HO + 4NO^{4} = 4C^{15}H^{12}O^{12}, NO^{4}.$$

Mais on sait que pendant la formation de la xyloïdine il ne se dégage point de gaz : que devient, se demandait Berzelius, l'oxygène perdu par l'acide nitrique ?

Gerhardt (3), en discutant l'analyse de M. Ballot, n'adopte pas sa formule. Mais admettant avec sa sagacité ordinaire que la molécule de la fécule devait rester intacte, il supposa, pour concilier les résultats de l'analyse avec la théorie des types, qu'il se formait simultanément deux composés nitrés, savoir

$$C^{12}H^{19}XO^{10} \quad \text{et} \quad C^{12}H^{18}X^{2}O^{10} \ (4),$$

---

xyloïdine était un corps du même type que l'amidon; tandis que Berzelius (*Rapport annuel pour* 1844) hésitait encore entre les formules

$$C^{3}H^{2}O^{2}, \quad C^{6}H^{4}O^{4} \quad \text{et} \quad C^{12}H^{8}O^{8}$$

pour exprimer le poids atomique du même principe immédiat.

(1) Gerhardt, *Précis de Chimie organique*, t. II, p. 224 (1845).

(2) *Rapport annuel de Berzelius* (1844, p. 222, traduction française).

(3) Gerhardt, *loco citato*.

(4) $X = NO^{4}$, notation gerhardtienne.

c'est-à-dire, en notation ordinaire,

$$\frac{1}{2}[C^{24}(H^{19}NO^{4})O^{20}] \quad \text{et} \quad C^{12}(H^{9}NO^{4})O^{10}.$$

Ces formules exigent, la première 39,0, la seconde 34,8 pour 100 de carbone. Or les résultats de M. Ballot s'expliquent très-bien, pensait l'illustre chimiste, si la *xyloïdine* est un mélange de ces deux composés (1).

4. Comme on le voit, il y avait quelque importance à reprendre l'étude de la xyloïdine et à fixer sa formule. Cette étude m'a fait confirmer la manière de voir de M. Dumas et de M. Pelouze sur la composition de la xyloïdine et sa constitution. J'ai en même temps été assez heureux pour découvrir un second terme nitrique de la fécule et plusieurs modifications isomériques de chaque terme.

5. Le présent Mémoire a pour objet :

1° De démontrer (*a*) que la xyloïdine de Braconnot est un dérivé mononitrique de la fécule ; et (*b*) qu'il existe deux états moléculaires différents de cette combinaison ;

2° De démontrer (*a*) que la fécule peut engendrer une seconde combinaison nitrique, plus riche en acide nitrique que la première, la fécule dinitrique et (*b*), qu'il existe au moins deux états moléculaires différents de ce nouveau dérivé ;

3° De démontrer que tous ces produits peuvent régénérer la fécule sous la forme de fécule soluble, identique à celle que l'on obtient directement avec l'amidon sous les influences que j'ai décrites dans les *Annales de Chimie et de Physique* (2) ;

4° La détermination des pouvoirs rotatoires de ces divers composés nitriques ;

---

(1) L'hypothèse de Gerhardt était gratuite : car, bien que la fécule engendre deux dérivés nitriques, ils ne sont pas dans le sens des formules que nous avons rapportées.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII, p. 458.

5° L'étude de la relation qui peut exister entre la composition chimique et le phénomène de la polarisation rotatoire des divers dérivés nitriques de la fécule.

Fécules mononitriques :

$$C^{12}H^{10}O^{10} + NO^5, HO = 2HO + C^{12}H^9O^9, NO^5.$$

6. La xyloïdine de Braconnot, ainsi que nous allons le démontrer, est de la fécule mononitrique, en admettant les rapports

$$C^{12}H^{10}O^{10}$$

pour la formule de l'amidon. Il en existe deux états moléculaires distincts : l'un répond au produit découvert par le chimiste lorrain, l'autre n'a pas encore été décrit; celui-là est insoluble dans l'alcool, dans l'éther et dans l'alcool éthéré; celui-ci au contraire est très-soluble dans un mélange d'alcool et d'éther.

7. *Sur la préparation des fécules mononitriques et sur l'augmentation de poids qu'éprouve la fécule dans cette production.*— Braconnot décrit ainsi la préparation de la xyloïdine : « J'ai délayé 5 grammes de fécule avec une quantité suffisante d'acide nitrique concentré, et, après avoir agité de temps en temps le mélange, il a offert une dissolution mucilagineuse parfaitement transparente; mais celle-ci a été entièrement coagulée par l'eau en une masse blanche caséiforme, laquelle écrasée, bien lavée et desséchée, *pesait exactement* 5 *grammes*, comme la quantité d'amidon employé (1). »

M. Pelouze aussi a pesé le produit de l'action de l'acide nitrique sur la fécule et il fait la remarque suivante : « L'amidon tout entier se transforme en cette substance, et dès lors s'explique parfaitement l'augmentation considé-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LII, p. 290 (1833).

rable de poids qu'on observe lorsqu'on précipite la xyloïdine par l'eau *immédiatement* après la disparition de l'amidon dans l'acide nitrique. Comme un excès de cet acide transforme la xyloïdine en une matière très-soluble qui n'est autre chose que le nouvel acide que j'ai signalé, on se rend également compte d'un résultat différent obtenu par M. Braconnot. Ce chimiste avait obtenu d'un poids connu d'amidon un poids égal de xyloïdine : cela tient évidemment à ce qu'une partie de cette dernière substance avait déjà été décomposée. En retardant davantage la précipitation, il se fût bientôt assuré de l'impossibilité d'obtenir la plus légère trace de xyloïdine (1). » Ces remarques sont exactes de tout point, hormis l'influence de la masse de l'acide.

M. Buis-Ballot (2) a trouvé que la xyloïdine ne se forme pas au moyen de l'acide nitrique fumant rouge, mais qu'il faut la préparer avec l'acide pur et aussi concentré que possible; on verse ce dernier sur l'amidon dans un mortier et on les broie ensemble jusqu'à ce que tous les grains aient disparu et que toute la fécule soit convertie en une gelée translucide; on reprend par l'eau, etc.

8. Aucun des auteurs que je viens de citer ne donne de renseignements sur l'état de dessiccation de la fécule, ni sur la quantité d'acide nitrique fumant qui a été employée. Pour connaître l'influence de l'état de l'acide nitrique, de sa masse et de sa concentration, ainsi que de l'état de dessiccation de la fécule, j'ai fait les expériences dont les résultats sont consignés plus loin.

En premier lieu, je n'ai pas trouvé que l'acide nitrique fumant et coloré fût sans action : la xyloïdine se forme toujours quelle que soit la couleur de l'acide, pourvu qu'il soit assez concentré.

---

(1) *Loco citato.*
(2) *Loco citato.*

[illegible] trouvé non plus que la masse de l'acide fût n[illegible] qui tend à détruire les dérivés nitriques qui prem[illegible] ance, c'est la durée du contact, surtout quand l'acid[illegible] as suffisamment concentré ou que la fécule est tro[illegible] le.

La [illegible] ration de l'acide a une grande influence : au-desso[illegible] certaine limite, un acide trop faible ne se com[illegible] avec la fécule; il ne se forme d'abord que de la fécu[illegible] le et peu à peu l'acide signalé par M. Pelouze, peut être l'acide saccharique.

L'i[illegible] masse de l'acide et de la parfaite dessiccatio[illegible] se tradui[illegible] r un changement d'état molé[illegible] r un c[illegible] ent de composition.

Une autre [illegible] ence incontestable est celle de la chaleur; j'ai déjà fait voir (1) que là est la cause de la production de la pyroxyline qui est soluble dans l'alcool éthéré; dans la génération des fécules nitriques, les modifications solubles se forment aussi lorsque la température peut s'élever librement, mais seulement jusqu'à un certain point, pendant que la combinaison s'accomplit.

Les résultats qui vont suivre ont été obtenus avec l'acide nitrique tel que le donne la distillation d'un équivalent de nitrate de potasse séché à la température ordinaire, avec un peu plus de 2 équivalents d'acide sulfurique concentré.

a. 5 grammes de fécule séchée à + 20°, répondant à 4gr,5 de fécule séchée à 100°, broyés avec 20 grammes d'acide nitrique, ont donné 5gr,76 de produit.

b. 5 grammes de la même fécule, répondant à 4gr,5 de fécule séchée à 100°, broyés avec 50 grammes d'acide nitrique, ont donné 5gr,95 de produit séché dans le vide.

c. 5 grammes de fécule séchée à 100° et 40 grammes d'acide nitrique ont donné 5gr,78 de produit séché dans le vide.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVII, p. 208 (1853).

d. 5 grammes de fécule séchée à + 20° et 60 grammes d'acide nitrique ont donné 5gr,7 de produit séché dans le vide.

e. 5 grammes de fécule séchée à 100° et 60 grammes d'acide nitrique ont donné 7gr,24 de produit séché dans le vide.

Les résultats *a*, *b*, *c*, *d* rapportés à 100 parties de fécule sèche, supposée $C^{12}H^{10}O^{10}$, donnent en moyenne 125,7 de xyloïdine pour 100. Le calcul, en supposant que le produit est de la fécule mononitrique, exige 127,8.

Dans l'expérience *e*, l'augmentation de poids a été beaucoup plus considérable, car j'ai obtenu 144,8 de produit pour 100 de fécule. Nous insisterons plus loin sur l'expérience *e*; pour le moment il suffit de remarquer que plus la fécule est sèche, moins il faut d'acide nitrique, et que l'augmentation de poids est d'environ le quart du poids de la fécule employée.

9. *Fécule mononitrique insoluble.* — C'est la xyloïdine de Braconnot. Pour l'obtenir pure, on broie dans un mortier de porcelaine épais (afin d'éviter l'élévation de la température), 1 partie de fécule séchée à la température ordinaire (20°), avec 5 à 8 parties d'acide nitrique fumant, jusqu'à ce que le mélange soit réduit en une masse semi-liquide parfaitement transparente, dans laquelle on n'aperçoive plus aucune trace de grumeaux (1); on ajoute alors, à la fois, 20 à 30 parties d'eau distillée froide en broyant sans cesse. La combinaison se sépare sous la forme d'un précipité caséeux, facile à réduire en poudre sous l'eau même. On lave

(1) M. Ballot n'a employé que la quantité d'acide nécessaire pour faire une gelée translucide : cette quantité d'acide est insuffisante; si l'on n'emploie que 3 parties d'acide pour 1 de fécule, on obtient un produit qui fournit plus de carbone que n'en exige la fécule mononitrique. Evidemment un peu de fécule échappe alors à la réaction; on s'explique ainsi les résultats analytiques qui ont conduit à la formule de ce chimiste. Il faut noter aussi, comme nous l'avons fait remarquer, que la température ne doit pas s'élever. J'ai opéré à une température qui n'a pas dépassé 20°.

à l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus acide et on fait dessécher à l'air ou dans une étuve.

10. Le produit ainsi obtenu doit être purifié avant d'être soumis à l'analyse; pour cela, on le dissout à froid dans un mélange de 10 parties d'acide acétique cristallisable et de 1 partie d'acide acétique trihydraté (employé séparément, aucun des acides ne dissout le composé). On filtre la dissolution pour séparer des parcelles insolubles et on y ajoute peu à peu de l'eau distillée : il se sépare ainsi une masse visqueuse qui se précipite au sein du liquide. Après avoir décanté la liqueur surnageante, on y ajoute une plus grande quantité d'eau; elle se trouble encore et laisse déposer un précipité pulvérulent que l'on recueille dans un filtre, lave et fait sécher. La masse visqueuse retient beaucoup d'acide acétique : en la reprenant par une grande quantité d'eau, elle se réduit en une poudre blanche qui, lavée et séchée, constitue un produit homogène. La substance séparée de la liqueur surnageante et de la masse visqueuse précipitée fournit à l'analyse les mêmes nombres et possède les mêmes propriétés.

11. La matière ainsi purifiée est insoluble dans l'alcool à 95° centésimaux, dans l'éther et dans le mélange de ces deux véhicules. Elle ne se dissout pas non plus dans le chloroforme, l'éther acétique et la benzine; elle semble se ramollir dans l'acétone, mais rien ne s'y dissout. Elle est un peu soluble dans l'esprit-de-bois. L'acide acétique monohydraté la dissout à peine, mais cet acide additionné de $\frac{1}{10}$ d'acide acétique à 3 équivalents d'eau la dissout facilement.

12. *Fécule mononitrique soluble ou fécule isomononitrique.* — Si, au lieu de traiter la fécule, séchée à + 20°, seulement par 5 à 8 parties d'acide nitrique fumant, on la traite par un grand excès de cet acide (10 à 12 fois le poids de la matière employée) et si l'on fait l'expérience dans un vase de verre un peu épais, de façon que la chaleur développée par la réaction ne soit pas trop vite perdue, on obtient au

bout de six à huit minutes, une dissolution jaune, peu visqueuse, parfaitement transparente, qui, versée dans 30 fois son volume d'eau, donne lieu à un précipité moins caséeux, plus pulvérulent que celui de la préparation précédente. Le précipité, lavé, séché, constitue la combinaison nouvelle. Pour la purifier, on la dissout dans l'alcool éthéré, on filtre pour séparer les parties restées indissoutes, et bientôt, par l'évaporation de l'éther, la liqueur se trouble en laissant déposer une masse pulvérulente que l'on fait sécher à l'étuve.

13. La combinaison, purifiée de cette façon, est insoluble dans l'alcool à 95° centésimaux et dans l'éther : elle ne fait que s'y ramollir; mais, comme la pyroxyline soluble, elle se dissout très-facilement dans un mélange d'éther et d'alcool où le premier domine. L'alcool presque absolu en dissout un peu; elle est insoluble dans le chloroforme, mais l'acétone, l'éther acétique, l'alcool méthylique, la dissolvent facilement. Enfin l'acide acétique cristallisable la dissout mieux que la modification précédente.

Remarque. — Ces expériences ont été faites en automne, la température était de 20° environ. J'ai répété l'opération en été par une température de 34° avec de la fécule séchée à cette température et traitée par 10 parties d'acide nitrique fumant. Le produit obtenu était bien de la fécule mononitrique, mais elle était très-soluble dans l'alcool à 95° centésimaux. Comme on le voit, l'influence de la température est très-grande, de telle sorte qu'une expérience vraie à Montpellier pourrait ne pas réussir à Paris si l'on ne notait pas les conditions de la réaction.

14. Par le grand nombre de ses dissolvants on voit que cette modification moléculaire de la xyloïdine mérite bien l'épithète de *soluble* que je lui ai donnée. On pourrait aussi la nommer *fécule isomononitrique*.

15. L'analyse élémentaire prouve que les deux combinaisons que je viens de décrire sont de la fécule mononitrique.

I. *Fécule mononitrique insoluble.* — Poids de la matière $0^{gr},476$; acide carbonique $0^{gr},610$; carbone pour 100, 34,94.

II. *Même composé.* — Poids de la matière $0^{gr},338$; acide carbonique $0^{gr},423$; carbone pour 100, 34,13.

III. *Fécule mononitrique soluble.* — Poids de la matière $0^{gr},513$; acide carbonique $0^{gr},667$; carbone pour 100, 35,46; eau $0^{gr},205$; hydrogène pour 100, 4,44.

IV. *Fécule mononitrique soluble.* — Poids de la matière $0^{gr},407$; volume de l'azote à 0° et à $0^{m},76 = 21^{cc},74$; en poids $= 0^{gr},02731$; azote pour 100, 6,71.

Le calcul, d'après la formule

$$C^{12}H^{9}O^{9}, NO^{5},$$

exige :

Carbone......	34,78
Hydrogène...	4,34
Azote.......	6,76

16. Pour obtenir un dérivé de la fécule plus riche en acide nitrique que la fécule mononitrique, j'ai opéré d'abord comme dans la préparation de la pyroxyline, c'est-à-dire que j'ai traité la fécule par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumant; on obtient à la vérité un composé explosif insoluble dans l'eau, mais il est difficile à laver : c'est une poudre qui se réunit en une masse gélatineuse qui ne paraît pas correspondre à quelque chose de défini. En opérant d'une autre façon, en versant de l'acide sulfurique concentré dans une dissolution nitrique de fécule, on obtient facilement la fécule dinitrique.

Fécules dinitriques :

$$C^{12}H^{10}O^{10} + 2NO^{5}HO = 4HO + C^{12}H^{8}O^{8}, 2NO^{5}.$$

17. Il existe deux modifications moléculaires de la fécule dinitrique : l'une est soluble dans l'alcool à 95° centésimaux,

l'autre dans l'alcool éthéré. Elles se produisent en même temps et on les sépare l'une de l'autre en vertu de cette différence de solubilité. Pour les obtenir, on opère de la manière suivante :

18. Je dissous 1 partie de fécule séchée à 20° dans 12 fois son poids d'acide nitrique fumant, comme s'il s'agissait de préparer la fécule isomononitrique. Si la dissolution n'est pas parfaitement transparente, si l'on y aperçoit quelques grumeaux de fécule non dissous, il faut filtrer sur du verre pilé. La dissolution nitrique étant placée dans un mélange réfrigérant, on y verse assez rapidement 8 parties d'acide sulfurique concentré; bientôt le mélange se trouble et il s'en sépare tout à coup une masse blanche, molle et très-volumineuse. On se hâte alors de verser le tout dans une grande quantité d'eau froide, en ayant soin de brasser la masse en la divisant, afin d'éviter une élévation de température trop grande sur quelques points. On obtient ainsi un produit pulvérulent qui ressemble à la xyloïdine de Braconnot, mais plus divisé. On lave à grande eau tant que l'eau de lavage précipite par le chlorure de baryum; la poudre est ensuite desséchée à l'étuve.

19. Nous avons vu (n° 8) que 5 grammes de fécule séchée à 100°, traités par 60 grammes d'acide nitrique, donnaient $7^{gr},24$ de composé nitrique, soit environ $144^{gr},8$ pour 100. J'ai déterminé la quantité de produit que l'on obtient en opérant comme il a été dit au paragraphe précédent.

a. 5 grammes de fécule séchée à 20°, répondant à $4^{gr},5$ de fécule séchée à 100°, ont donné, en les dissolvant dans 60 grammes d'acide nitrique fumant et additionnant de 40 grammes d'acide sulfurique concentré, $6^{gr},61$ de produit.

b. Dans une seconde expérience, les mêmes quantités ont fourni $6^{gr},73$ de composé nitrique.

Ces résultats, réduits en centièmes, donnent :

a. 146,9 et *b*. 149,6 pour 100.

L'augmentation de poids est donc bien plus considérable ici que pour les fécules mononitriques. Pour ces dernières, elle n'est que de 25 à 26 pour 100; pour les fécules dinitriques, elle atteint 47 à 50 pour 100 du poids de la fécule employée. Le calcul, en supposant que le résultat est de la fécule dinitrique, exige 155,6 pour 100.

20. La combinaison de l'expérience *e* (nº 8) est, comme il sera démontré plus loin, un mélange de fécule mononitrique soluble et de fécule dinitrique. Les produits *a*, *b* (nº 19) préparés par le procédé décrit nº 18, sont un mélange des deux états moléculaires de la fécule dinitrique.

21. Pour les séparer et les purifier, on procède comme suit :

A. La matière bien desséchée est traitée par l'alcool à 96° centésimaux, d'abord à froid, puis à la température de 40°, jusqu'à ce que plus rien ne se dissolve. La dissolution alcoolique filtrée est ensuite précipitée par l'eau; la fécule dinitrique se sépare à l'état d'une poudre blanche très-divisée qui s'agglomère pendant la dessiccation à l'étuve. Elle s'électrise pendant qu'on la réduit en poudre. Si l'on fait évaporer l'alcool dans l'étuve, la fécule dinitrique s'obtient sous forme de lamelles transparentes.

B. La partie que l'alcool ne dissout point est très-soluble dans l'éther alcoolisé. La dissolution filtrée se trouble par l'eau, mais le précipité se dépose lentement. Il est préférable de faire évaporer le dissolvant à l'air libre ou dans une étuve chauffée à 25 ou 30°. On obtient alors la substance sous la forme d'une masse blanche, facile à réduire en poudre.

22. Ainsi, de même qu'il existe deux états moléculaires de la fécule mononitrique, il en existe deux de la fécule dinitrique.

... est insoluble dans l'alcool, mais il se dissout dans ... mieux dans un mélange d'alcool avec un excès

L'autre est soluble dans l'alcool à 96° centésimaux; il se dissoût assez difficilement dans l'éther, mais facilement dans un mélange d'alcool et d'éther : je le nommerai *fécule isodinitrique*.

Les deux produits sont solubles dans l'acide acétique cristallisable, mais insolubles dans l'acide monohydraté mêlé d'acide trihydraté. Ils sont également solubles dans l'acétone, l'éther acétique et l'alcool méthylique. Le chloroforme, l'alcool amylique et l'éther sulfhydrique ne les dissolvent pas.

23. La composition élémentaire démontre ce que nous avons admis jusqu'ici, savoir que les deux nouveaux composés qui viennent d'être décrits sont distincts de la xyloïdine de Braconnot.

Analyse des fécules dinitriques.

I. (1) *Produit soluble dans l'alcool.* — Poids de la matière $0^{gr},471$; acide carbonique $0^{gr},525$. Carbone pour 100, 30,4.

II. (2) *Produit insoluble dans l'alcool.* — Poids de la matière $0^{gr},2365$; acide carbonique $0^{gr},257$. Carbone pour 100, 29,6.

III. *Même produit.* — Poids de la matière $0^{gr},283$; acide carbonique $0^{gr},2875$. Carbone pour 100, 27,7; eau $0^{gr},0885$; hydrogène pour 100, 3,47.

IV. *Produit soluble dans l'alcool.* — Poids de la matière $0^{gr},437$; eau $0^{gr},128$; hydrogène pour 100, 3,25.

V. *Produit soluble dans l'alcool.* — Poids de la matière $0^{gr},806$; azote à 0° et $0^{m},76 = 68^{cc},78$; en poids $0^{gr},0864$; azote pour 100, 10,72.

---

(1) Le tube à eau était rempli de chlorure de calcium.

(2) Le tube condenseur de l'eau était rempli de sulfate ferreux imprégné d'acide sulfurique, de même que pour III. Dans l'analyse des composés riches en acide nitrique il est avantageux, comme je le dirai ailleurs, d'apporter cette petite modification au procédé général.

	Expérience.	Calcul. $C^{12}H^{8}O^{8}\,2NO^{5}$ (1).
Carbone.........	29,23	28,57
Hydrogène.......	3,36	3,17
Azote...........	10,72	11,11

24. *Action de la chaleur sur les fécules nitriques.* — Il était intéressant de comparer l'action de la chaleur sur les deux termes nitriques de la fécule. A cet effet, j'ai introduit dans cinq tubes A, B, C, D, E, la même quantité de chacune des fécules nitriques; ces tubes ont été plongés à la même profondeur dans un bain d'huile dont la température a été élevée progressivement.

A. *Fécule dinitrique insoluble dans l'alcool.* — Ne dégage des vapeurs rutilantes que vers 175°. Entre 175° et 178°, on voit apparaître d'abondantes vapeurs rouges, et à 178° vive déflagration avec sifflement. Le tube ne contient pas de charbon, mais seulement une petite quantité de matière blanche.

B. *Fécule dinitrique soluble dans l'alcool, fécule isodinitrique.* — Commence à dégager des vapeurs rutilantes déjà vers 170°, et déflagre comme la précédente vers 172°. Le tube ne contient qu'un peu de matière blanche.

C. *Fécule mononitrique soluble ou isomononitrique.* — Les vapeurs nitreuses n'apparaissent que vers 195° ou 198°, moment de la déflagration qui se fait peu à peu. Résidu noir dans le tube.

D et E. *Fécule mononitrique insoluble, xyloïdine.* — Ne dégage des vapeurs rutilantes que vers 198° et déflagre

---

(1) La fécule dinitrique est isomère avec la cellulose tétranitrique que l'on obtient par l'action de l'ammoniaque sur la pyroxyline, et avec la dextrine dinitrique de fécule * qui a déjà fait l'objet d'une Note avec l'étude des dérivés du même ordre de la gomme et de la dulcine.

* *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 5 août 1860. La dextrine de fécule diffère d'un produit isomère qui se prépare avec le coton et que l'on pourrait appeler *xylodextrine*.

lentement entre 198° et 200°. Il reste un résidu noir dans le tube.

Les fécules mononitriques sont donc bien plus stables que les dinitriques, et, dans les deux séries, la modification insoluble plus stable que la modification soluble. Du reste, l'état plus ou moins grand de division de la matière soumise à l'expérience influe sur le moment de la déflagration

La fécule mononitrique, bien desséchée, se conserve indéfiniment, quelle que soit la modification : j'en ai qui a été préparée en 1854 (fécule isomononitrique) et qui ne dégage pas de vapeurs acides, même sous le climat de Montpellier (été de 1859). Au contraire, quelques jours après leur préparation, les fécules dinitriques dégagent déjà des vapeurs d'acide nitrique.

Ces observations viennent à l'appui de l'analyse et montrent bien la grande différence qu'il y a entre les deux séries de dérivés nitriques relativement à la stabilité.

25. Les fécules dinitriques, lorsqu'elles déflagrent dans des tubes ouverts, au contact de l'air, ne laissent pas de résidu charbonneux. Dans un appareil clos, les choses se passent autrement.

J'ai fait un mélange de 1 partie de fécule dinitrique et de 6 parties de verre pilé. Ce mélange a été introduit dans un tube horizontal, comme pour l'analyse organique. La chaleur y a été appliquée d'avant en arrière. Les produits de la décomposition passaient dans un tube en U refroidi, où devaient se condenser les parties liquides ; les gaz traversaient un tube de Will et Varrentrapp rempli d'une dissolution de nitrate d'argent et étaient enfin reçus sur la cuve à mercure. Dès que les gaz eurent expulsé l'air de l'appareil, ils restèrent incolores jusqu'à la fin. La composition du mélange gazeux varie avec la rapidité de la décomposition et avec le moment où il est recueilli. Il est formé, en volume, de 61 à 42 pour 100 de bioxyde d'azote, de 11 à 23 pour 100 d'acide carbonique, de 29 à 27

pour 100 d'oxyde de carbone et d'un peu d'azote. Dès le début de l'expérience, il se produit de l'acide cyanhydrique (1) qui se trahit par la formation d'un précipité blanc dans le tube à nitrate d'argent; mais bientôt il cesse totalement de se former, sans doute parceque quelque réaction secondaire le détruit. Le liquide qui se condense dans le tube en U répand une odeur désagréable qui rappelle la pipe; ce liquide est acide, il précipite le nitrate d'argent et en réduit bientôt de l'argent métallique, surtout si l'on vient à chauffer. Enfin le verre du tube à combustion est enduit d'une couche brillante de charbon.

26. La xyloïdine est bien un dérivé de la fécule, car on en peut régénérer la substance type : en est-il de même de la fécule isomononitrique et des deux états de l'autre composé? C'est ce que nous allons voir en étudiant l'action que les sels ferreux exercent sur eux et généralement sur les fécules nitriques, car la question de la réduction de la xyloïdine en fécule n'a pas encore été traitée directement.

SUR LA RÉGÉNÉRATION DE LA FÉCULE DES FÉCULES NITRIQUES.

27. Des fécules nitriques on peut régénérer la fécule, non pas la fécule insoluble, mais la modification que, dans un autre travail, j'ai désignée sous le nom de fécule *soluble*, c'est-à-dire la fécule avec toutes ses propriétés, moins l'insolubilité. Pour y parvenir, on opère comme je l'ai indiqué pour la réduction de la pyroxyline en coton; seulement, comme le procédé varie un peu en raison des propriétés différentes du coton et de la fécule, je vais dire la marche que j'ai suivie.

---

(1) MM. Fordos et Gélis (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 982) et M. Dumas (*Ibid.*, p. 984) ont annoncé la présence de composés cyaniques et la formation du bioxyde d'azote dans les produits de la décomposition du pyroxyle. M. Gélis a nettement démontré l'existence de l'acide cyanhydrique.

28. Lorsqu'on chauffe une fécule nitrique dans une dissolution peu concentrée de protochlorure de fer bien neutre (obtenu par l'action d'un excès de fer sur l'acide chlorhydrique du commerce étendu de son poids d'eau), il se dégage bientôt du bioxyde d'azote, et du peroxyde de fer devient libre. La réaction est plus vive qu'avec la pyroxyline, vu la solubilité du composé régénéré; aussi faut-il éviter de chauffer jusqu'à 100°, autrement la fécule serait transformée en dextrine de la plupart des auteurs (1). Il est même nécessaire d'ajouter de la limaille de fer au mélange, afin d'éviter la formation accidentelle de l'acide chlorhydrique libre. Quant aux quantités qu'il faut employer, elles sont données par les deux équations suivantes, qui figurent la façon dont s'accomplit la régénération :

$$C^{12}H^{9}O^{9}, NO^{5} + 6ClFe + HO$$
$$= Fe^{2}O^{3} + 2Fe^{2}Cl^{3} + NO^{2} + C^{12}H^{9}O^{9}, HO,$$

$$C^{12}H^{8}O^{8}, 2NO^{5} + 12ClFe + 2HO$$
$$= 2Fe^{2}O^{3} + 4F^{2}Cl^{3} + 2NO^{2} + C^{12}H^{8}O^{8}, 2HO.$$

La fin de la réaction est indiquée lorsqu'il ne se dégage plus de bioxyde d'azote, ce que l'on reconnaît facilement si l'on opère dans un ballon muni d'un tube de dégagement. Ce moment arrivé, on refroidit rapidement la liqueur, on la filtre et on y ajoute de l'alcool tant qu'il se précipite quelque chose. Après vingt-quatre heures, les vases sont tapissés d'un dépôt ocreux, mélange de fécule et de sesquioxyde de fer. Ce précipité, étant recueilli, est lavé à l'alcool pour enlever le chlorure de fer qui l'imprègne; il est ensuite repris par l'eau, et, après filtration, traité par un excès d'eau de baryte qui produit un précipité de féculate de baryte insoluble (2). Ce féculate ayant été lavé

(1) Dextrine non colorable par l'iode et ne précipitant pas par l'eau de baryte.

(2) Quant à la dextrine qui aurait pu se former (il s'en produit toujours),

avec de l'eau chargée d'un peu de baryte, est mis en suspension dans l'eau distillée pour être décomposé par l'acide carbonique; par la filtration, on obtient une liqueur parfaitement incolore que l'on chauffe pendant quelque temps au bain-marie pour la concentrer et précipiter un peu de carbonate de baryte maintenu en dissolution à la faveur de l'acide carbonique excédant (1). La dissolution convenablement concentrée et filtrée est ensuite traitée par une quantité suffisante d'alcool très-fort; la fécule en est précipitée à l'état d'une poudre blanche qui, au microscope, se résout en granulations très-petites. Le précipité, recueilli sur un filtre, lavé avec de l'alcool presque absolu et rapidement séché dans le vide sur l'acide sulfurique, se présente sous la forme d'une poudre blanche très-légère, soluble dans l'eau, sur laquelle il est facile de constater toutes les propriétés de la fécule soluble. Ainsi, sa dissolution se colore en bleu par la teinture d'iode, et dépose après quelque temps de l'*iodure bleu d'amidon*. Mais ce qui caractérise le plus parfaitement cette fécule régénérée, démontre son identité avec la fécule soluble normale, et dispense de l'analyse élémentaire, c'est la grandeur et la constance de son pouvoir rotatoire.

29. Voici, en effet, le résultat de plusieurs mesures que j'ai obtenues avec des produits de diverses réductions. Pour faire ces déterminations, on mesurait la déviation du plan de polarisation, on prenait un volume ou un poids connu de la dissolution, on l'évaporait à l'étuve, et, après avoir desséché le résidu à 140°, on le pesait. Par l'incinération, il était facile de connaître la quantité des matières miné-

---

sa combinaison barytique étant soluble dans l'eau, elle reste en dissolution.

(1) On ne peut pas purifier le produit en formant du féculate de plomb que l'on décomposerait par l'hydrogène sulfuré, car le sulfure de plomb reste suspendu dans la liqueur, en quelque sorte dissous, et lui communique une couleur brune.

rales que la fécule pouvait retenir, mais généralement le poids des cendres était insignifiant.

I. *Fécule régénérée de la fécule mononitrique insoluble.*

	(*a*)	(*b*)
Proportion pondérable de la substance active..........	$\varepsilon = 0,02037$	0,0192
Proportion pondérable du dissolvant.................	$c = 0,97963$	0,9808
Densité de la dissolution.....	$\delta = 1,00339$	1,00658
Température...............	$t = 23^\circ$	6°
Longueur du tube.........	$l = 200^{mm}$	200^{mm}
Déviation relative à la teinte de passage.............	$\alpha_j = 8^\circ,688$ ↗	$8^\circ,16$ ↗
Pouvoir rotatoire pour 100^{mm}.	$[\alpha]_j = 212^\circ,23$ ↗	$211^\circ,13$ ↗

II. *Fécule régénérée de la fécule isomononitrique.*

	(*c*)	(*d*)
Poids de la substance active....	$p = 0,142$	0,545
Volume de la dissolution......	$v = 10^{cc}$	10^{cc}
Température...............	$t = 20^\circ$	18°
Longueur du tube...........	$l = 200^{mm}$	200^{mm}
Déviation..................	$\alpha_j = 6^\circ,04$ ↗	$22^\circ,83$ ↗
Pouvoir rotatoire moléculaire..	$[\alpha]_j = 212^\circ,7$ ↗	209,5 ↗

III. *Fécule régénérée de la fécule dinitrique* (mélange des deux modifications).

$p = 0,3055$, $v = 8^{cc}$, $l = 200^{mm}$, $t = 17^\circ$,
$\alpha_j = 16^\circ,29$ ↗, $[\alpha]_j = 213^\circ,2$ ↗.

La moyenne de ces différents nombres est $211^\circ,75$; or le pouvoir rotatoire de la fécule soluble est compris entre 211° et 212°. Les fécules nitriques contiennent donc la molécule de la fécule intacte, de même que la pyroxyline

renferme le coton ; c'est un fait que vient confirmer la détermination des pouvoirs rotatoires de ces composés.

POUVOIR ROTATOIRE DES FÉCULES NITRIQUES.

30. Le ligneux, transformé en ligneux soluble, est inactif (1); la pyroxyline, dans sa solution éthéro-alcoolique, m'a paru également inactive. La fécule à l'état de fécule soluble est dextrogyre avec une très-grande intensité ; les fécules nitriques sont également dextrogyres, mais avec une intensité qui décroît avec la quantité croissante de l'acide nitrique dans le composé. Le pouvoir des fécules mononitriques est plus grand que celui des dinitriques. Dans la dernière partie de ce Mémoire, j'essaye de démontrer que dans ces composés la fécule conserve son pouvoir rotatoire intact, et que l'acide nitrique n'y intervient pas autrement qu'une substance inactive mêlée à la fécule.

31. Voici des tableaux qui résument ces déterminations. Disons seulement que ces combinaisons dispersent la lumière polarisée comme le sucre et la fécule : aussi la compensation avec l'appareil de Soleil est-elle très-facile.

I. *Fécule mononitrique insoluble.* Dissolution acétique.

	(*a*)	(*b*)
Poids de la substance active.	$p = 0,2151$	$0,3738$
Volume de la dissolution..	$v = 10^{cc}$	10^{cc}
Longueur du tube........	$l = 200^{mm}$	200^{mm}
Température.............	$t = 20°$	$21°$
Déviation relative à la teinte de passage............	$\alpha_j = 6°,72$ ↗	$11°,66$ ↗
Pouv. rotatoire moléculaire.	$[\alpha]_j = \alpha_j \frac{v}{lp}$ $156°,2$ ↗	$155°,96$ ↗

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série. t. XLVIII, p. 463.

II. *Fécule mononitrique soluble.* Dissolution acétique.

$p = 0{,}37383$	$t = 20^{\circ}$
$v = 10^{cc}$	$\alpha_j = 11^{\circ},736$ ↗
$l = 200^{mm}$	$[\alpha]_j = 156^{\circ},96$ ↗

III. *Fécule dinitrique soluble dans l'alcool.* Dissolution acétique.

	(a)	(b)	(c)
p	$= 0{,}4595$	$0{,}425$	$0{,}425$
v	$= 10^{cc}$	10^{cc}	10^{cc}
l	$= 200^{mm}$	200^{mm}	200^{mm}
t	$= 22^{\circ}$	19°	20°
α_j	$= 12^{\circ},26$ ↗	$11^{\circ},35$ ↗	$11^{\circ},0$ ↗
$[\alpha]_j$	$= 133^{\circ},4$ ↗	$133^{\circ},6$	$129^{\circ},4$ ↗.

IV. *Fécule mononitrique soluble.* Dissolution dans l'alcool éthéré.

$p = 0{,}25291$	$t = 21^{\circ}$
$v = 10^{cc}$	$\alpha_j = 7^{\circ},956$ ↗
$l = 200^{mm}$	$[\alpha]_j = 157^{\circ},28$ ↗.

V. *Fécule dinitrique soluble dans l'alcool.* Dissolution alcoolique.

$p = 0{,}929$	$t = 16^{\circ}$
$v = 10^{cc}$	$\alpha_j = 24^{\circ},07$ ↗
$l = 200^{mm}$	$[\alpha]_j = 129^{\circ},6$ ↗.

Le pouvoir rotatoire moyen de la fécule mononitrique est donc $[\alpha]_j = 156^{\circ},6$ ↗ et celui de la fécule dinitrique $[\alpha]_j = 131^{\circ},5$ ↗.

32. C'est ici le lieu de revenir sur le produit que l'on obtient par l'action de l'acide nitrique en grand excès sur la fécule séchée à 100° (*voir* n° 8, expérience *e*), dont il a été déjà question page 323. L'augmentation de poids éprouvée

par la fécule dans cette circonstance était comprise entre les nombres qui correspondent à la fécule mononitrique et à la fécule dinitrique. L'expérience suivante prouve que ce produit est un mélange de fécule mononitrique et de fécule dinitrique. La détermination du pouvoir rotatoire a fourni

$$p = 0{,}4574,\quad v = 10^{cc},\quad l = 200^{mm},$$
$$\alpha_j = 13^{\circ}{,}296 \nearrow,\quad [\alpha]_j = 145^{\circ}{,}3 \nearrow.$$

Le nombre 145,3 est assez éloigné de 156,6 et de 131,5 pour que l'on puisse affirmer qu'il y a là un mélange des deux composés nitriques.

La masse de l'acide nitrique, s'il est suffisamment concentré, la complète dessiccation de la fécule, ont donc pour résultat immédiat, non pas de transformer la fécule en une matière très-soluble, comme le pensait M. Pelouze, mais de produire un dérivé nitrique plus élevé. Si l'on ne parvient pas à transformer la fécule totalement en fécule nitrique, c'est que, de même que dans la formation de l'acide sulfovinique, l'eau mise en liberté dans la réaction affaiblit l'acide. En définitive, la présence de l'acide sulfurique dans la production de la fécule dinitrique, comme dans la génération des éthers salins, n'exerce qu'une influence déshydratante.

33. *Sur la constitution chimique des fécules nitriques.* — Les formules rationnelles de ces composés peuvent évidemment être conçues de deux façons. On peut admettre, ou qu'ils renferment de la vapeur nitreuse à la place d'un même nombre d'équivalents d'hydrogène, comme le veut la théorie des substitutions des radicaux, et alors leur formule devient

$$C^{12}(H^{9}NO^{4})^{10}O^{10};\quad C^{12}(H^{8}2NO^{4})^{10}O^{10},$$

ou bien que l'acide nitrique y tient lieu d'un même nom-

bre d'équivalents d'eau, et leur formule est dans ce cas

$$C^{12}H^{9}O^{9}, NO^{5};\quad C^{12}H^{8}O^{8}, 2NO^{5}.$$

Qu'il me soit permis, à propos de ces combinaisons formées entre des matières si communes, de m'élever à quelques considérations générales.

34. La manière la plus simple de démontrer que les fécules nitriques sont des nitrates, c'est de faire pour elles ce que j'ai fait pour la pyroxyline. Si l'on traite cette dernière combinaison par l'acide sulfurique, il se dégage de l'acide nitrique (1). Or on sait que la xyloïdine se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et que l'eau ne précipite plus cette dissolution; il en est de même de la fécule dinitrique. Pourquoi cela? C'est que la combinaison est détruite, c'est que l'acide nitrique est déplacé comme il le serait d'un nitrate. En effet, on voit s'élever de la liqueur des vapeurs blanches, facilement reconnaissables à leur odeur, et si, en évitant autant que possible l'élévation de la température, on étend le mélange sulfurique de beaucoup d'eau, et que l'on distille, il passe pendant quelque temps de l'eau entraînant de l'acide nitrique, sans vapeurs rutilantes : celles-ci ne se produisent que plus tard, et sont alors évidemment le résultat d'une action secondaire.

35. D'un autre côté, 1° la nitrobenzine est à peine attaquée par le protochlorure de fer, tandis qu'il dégage du bioxyde d'azote avec les fécules nitriques, comme avec la pyroxyline, les éthers nitriques et les nitrates; 2° la nitronaphtaline, tous les hydrocarbures nitrés, les dérivés nitrés des acides benzoïque, cuminique, etc., comme l'a fait voir M. Boullet (2) dans mon laboratoire, traités par l'acétate ferreux, se réduisent en composés amidés correspondants Ces résultats tendent à prouver que les dérivés hypoazoti-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 338.
(2) Thèse pour le doctorat ès sciences (1856).

ques proprement dits, donnent toujours naissance, dans ces circonstances, à un dérivé amidé :

$$\underbrace{\left.\begin{array}{l} C^{14}(H^4 NO^4)O^3, HO \\ C^{14}(H^3 2NO^4)O^3, HO \end{array}\right\}}_{\text{Acides nitrobenzoïques.}} \text{ engendrent } \underbrace{\left\{\begin{array}{l} C^{14}(H^4, NH^2)O^3, HO \\ C^{14}(H^3 2NH^2)O^3, HO \end{array}\right.}_{\text{Acides amidobenzoïques.}}$$

acides amidobenzoïques où le groupe NO^4 déjà substitué à H se trouve à son tour remplacé par le groupe NH^2 équivalent pour équivalent. Or, si l'on traite de la même façon les éthers nitriques, la pyroxyline, les fécules nitriques, la gomme nitrique (1), les nitrates métalliques, il se produit de l'ammoniaque, et les alcools, le coton, la fécule, la gomme, les bases métalliques, sont régénérés; la matière organique primitive revient intacte, non azotée, sans voir NH^2 remplacer NO^4.

36. Il est donc légitime, par toutes ces raisons, de regarder les dérivés nitriques de la fécule comme des nitrates, au même titre que le nitrate d'éthyle et même le nitrate de potasse; seulement la fécule est un composé polyatomique, c'est-à-dire *un composé dont la formule représente plusieurs équivalents* (peut-être 2), de la même manière que la formule du bioxyde d'étain, considéré comme base, représente 2 équivalents, ou que la formule du sesquioxyde de fer, de la glycérine, en représentent 3, c'est-à-dire sont diatomiques ou triatomiques (2).

37. Sans doute, en adoptant une manière de voir déjà ancienne ou plus récente de M. Gerhardt, savoir que l'acide nitrique est

$$NO^5 = NO^4 + O$$

on peut toujours concevoir que la molécule NO^4 est vir-

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, août 1861.

(2) J'ai dit : « dont la formule représente 2 ou 3 équivalents de base; » jusqu'ici la glycérine n'a que cela de commun avec Fe^2O^3.

tuellement contenue dans tous les composés dont l'acide nitrique fait partie. Mais cette interprétation est vicieuse, car cela revient à dire que les cyanures sont des carbures, parce que le cyanogène contient du carbone. Un composé doit être considéré en lui-même comme une entité, et lorsque les combinaisons dans lesquelles il entre comme partie constituante, rappellent ses réactions essentielles, la manière la plus simple de concevoir la constitution intime de ces combinaisons, c'est d'admettre qu'il y existe en conservant son groupement, *sa personnalité*, à moins que des considérations fondées sur les réactions chimiques ne forcent d'y voir autre chose. Par exemple, la réaction en vertu de laquelle se produisent l'acide dinitrobenzoïque et la fécule dinitrique, paraît la même de prime abord :

$$C^{14}H^{6}O^{4} + 2\,NO^{5}, HO - 4\,HO = C^{14}H^{4}O^{2}, 2\,NO^{5},$$
$$C^{12}H^{10}O^{10} + 2\,NO^{5}, HO - 4\,HO = C^{12}H^{8}O^{8}, 2\,NO^{5};$$

mais celle-ci possède les réactions essentielles des nitrates que ne possède point celui-là, comme on l'a vu plus haut.

38. Ces considérations d'ordre chimique nous font donc regarder les dérivés nitriques de la fécule et d'autres composés analogues comme des nitrates. Mais voici des considérations d'ordre physique qui conduisent à la même conclusion.

39. *Sur la relation qui existe entre la composition chimique et le pouvoir rotatoire des dérivés nitriques de la fécule.* — L'application du phénomène de la polarisation rotatoire à l'interprétation des formules atomiques, c'est-à-dire de la constitution rationnelle des combinaisons, me paraît une des plus fécondes. « Le pouvoir rotatoire, dit M. Biot, que possèdent les molécules qui constituent un grand nombre de corps organiques, fournit un caractère certain pour confirmer ou infirmer les spéculations abstraites que l'on peut former sur la constitution des composés dont elles font partie, soit qu'elles y existent naturellement, soit

que l'art les y introduise. L'application de ce caractère, ainsi dirigée, offre un moyen direct et assuré pour résoudre une multitude de questions controversées de chimie rationnelle (1). » Cette application est surtout décisive, font observer MM. Biot et Pasteur (2), quand ces pouvoirs sont assez énergiques pour qu'on puisse les mesurer avant et après la réaction qui s'est opérée. Ces savants ont montré (3), par l'étude des propriétés optiques de la populine et de la salicine qui en provient par dédoublement, que leurs expériences ne répugnent point à faire admettre et rendent très-probable que le groupe actif de la salicine, celui qui donne aux molécules de cette substance le pouvoir rotatoire, existe dans la populine, soit complet, soit incomplet. Or la populine cristallisée se dédouble en acide benzoïque, en eau, substances optiquement inactives, et en salicine active, identique, d'après les mesures de MM. Biot et Pasteur, avec la salicine naturelle.

40. Toutefois, la faible solubilité de la populine n'a pas permis de démontrer avec une évidence suffisante que la rotation imprimée au plan de polarisation par la solution de cette substance fût exactement proportionnelle à la quantité de salicine que l'analyse y démontre, d'après les expériences de M. Piria. Cependant la différence est légère et on a trouvé que la populine est lévogyre comme la salicine: c'est ce qu'il y avait de plus important à constater.

D'autre part, la science, qui a enseigné à M. Dessaignes l'art de former l'acide hippurique en combinant les éléments du sucre de gélatine avec ceux de l'acide benzoïque, n'a pas encore appris à résoudre le problème qui consiste à former artificiellement la populine avec les éléments que l'analyse en extrait.

---

(1) Biot, « Avis au Lecteur » de la *Méthode de Chimie* de Laurent.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXIV, p. 606.

(3) *Ibid.*

41. Les expériences que je viens d'exposer sur les dérivés nitriques de la fécule m'ont suggéré l'idée de confirmer la tentative de MM. Biot et Pasteur (1). En effet, on peut démontrer d'une part, par l'analyse, que la fécule et l'acide nitrique existent dans les fécules nitriques, et de l'autre qu'avec ces éléments isolés on peut reproduire les mêmes composés nitriques. De plus, j'ai constaté l'identité de la fécule régénérée et de la fécule soluble produite par l'action des acides sur la fécule. D'ailleurs, les pouvoirs rotatoires des composés étudiés sont très-énergiques, condition très-favorable, d'après la remarque de M. Biot.

42. Le résultat immédiat de mes expériences est que, dans les dérivés nitriques de la fécule, la molécule de cette substance est intacte, et qu'elle y agit sur la marche de la lumière polarisée par son influence personnelle, l'acide n'y ayant pas plus de part que toute autre substance inactive sans action chimique. Mais montrons d'abord que les composés nitriques de la fécule sont bien dans les conditions de la populine et de la salicine.

---

(1) Il était utile de rechercher si l'observation de ces savants, jusqu'alors unique, pouvait être plus générale. En effet, il n'est pas encore démontré qu'il existe une relation nécessaire entre le pouvoir rotatoire d'un corps et celui de ses combinaisons : témoin l'acide tartrique et les tartrates, les alcalis végétaux et leurs sels, les essences hydrocarburées et leurs combinaisons. Précisément parce que dans ces cas fort nombreux on n'aperçoit aucune relation qui permette de calculer le pouvoir rotatoire d'un composé à l'aide de celui de ses combinaisons, est-il nécessaire de voir si dans d'autres cas il est possible d'en découvrir quelqu'une. L'exemple cité par MM. Biot et Pasteur est le premier, celui que je vais rapporter sera le second, mais il en est d'autres : ainsi on peut calculer le pouvoir rotatoire du glucose $C^{12}H^{12}O^{12}$ à l'aide du glucosate de chlorure de sodium, celui du glucose $C^{12}H^{12}O^{12}$ à l'aide du glucose cristallisé $C^{12}H^{14}O^{14}$, en attendant pour chaque exemple que la variation soit accomplie*. Si ces exemples se multiplient, on arrivera à cette conclusion qu'il existe des corps dont on peut déterminer le pouvoir rotatoire à l'aide de celui de leurs combinaisons avec des corps optiquement inactifs, tandis qu'il en existe d'autres où cela ne se peut pas.

* *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLII, p. 640 et 896 (1856).

[illegible] La populine cristallisée a pour formule

$$C^{40}H^{22}O^{16} + 4HO;$$

elle perd 4 HO à 100°, et devient

$$C^{40}H^{22}O^{16};$$

dans cet état nous la voyons se dédoubler, en présence de l'eau et de la baryte, en acide benzoïque hydraté et en salicine; par conséquent, si nous pouvions la former avec les éléments dans lesquels elle se dédouble, 2 équivalents d'eau se dégageraient d'après l'équation

[illegible] $+ 2HO.$

[illegible] formation des [illegible] de la pre- [illegible]

[illegible] $+ 2HO.$

[illegible]

[illegible] $H^{9}O^{9}, 2NO^{5} + 2HO.$

[illegible] fécule dinitrique.

[illegible] dans le Mémoire de [illegible] exactement applicables dans [illegible] dans l'autre, un acide [illegible] avec élimination [illegible] de la populine dont [illegible] de la salicine, dans [illegible] la fécule qu'on en [illegible] La constitution de la [illegible]

populine étant d'une certaine forme, nous pouvons l'admettre pour les fécules nitriques.

44. La fécule soluble a un pouvoir rotatoire très-grand; il est $[\alpha]_j = 211^\circ \nearrow$. Mais, par les équations que je viens d'écrire, il est visible que la fécule peut perdre 2 équivalents d'hydrogène à l'état d'eau, et que cette eau est remplacée par une quantité proportionnelle des éléments de l'acide nitrique. Le pouvoir rotatoire a été calculé en se fondant sur l'hypothèse que la fécule a pour formule

$$C^{12}H^{10}O^{10};$$

mais évidemment rien n'empêche de l'écrire $C^{12}H^{8}O^{8}, 2HO$, et de supposer que, dans un volume v de sa dissolution aqueuse, les 2 équivalents d'eau font partie de la masse inactive de la dissolution. Dans une détermination du pouvoir rotatoire de la fécule soluble, on a obtenu les nombres suivants :

$p = 1,00$ poids de la substance active,
$v = 10^{cc}$ volume de la dissolution,
$l = 200^{mm}$ longueur du tube,
$\alpha_j = 42^\circ,2$ déviation relative à la teinte de passage;

d'où

$$[\alpha]_j = \alpha_j \frac{v}{lp} = 211^\circ \nearrow.$$

Mais si, d'après ce que je viens de supposer, nous calculons la quantité de $C^{12}H^{8}O^{8}$ contenue dans 1,0 de $C^{12}H^{10}O^{10}$, nous trouvons 0,8889, et si dans la formule nous remplaçons $p = 1,0$ par $p' = 0,8889$, le pouvoir rotatoire deviendra

$$[\alpha]_j = \alpha_j \frac{v}{lp'} = 236^\circ,7.$$

C'est de ce pouvoir idéal que je ferai usage dans ce qui va suivre.

45. Les pouvoirs rotatoires des fécules nitriques ont été trouvés être $[\alpha]_j = 156^\circ,6$ pour la fécule mononitrique, et $[\alpha]_j = 131^\circ,5$ pour la fécule dinitrique.

La fécule mononitrique a pour formule

$$C^{12}H^9O^9, NO^5.$$

Nous y considérerons le groupe actif $C^{12}H^8O^8$, et les groupes inactifs HO et NO^5. Dans les calculs suivants, $C = 6$, $H = 1$, $N = 14$.

Fécule mononitrique, $C^{12}H^9O^9, NO^5$	=	207,
Groupe actif de la fécule, $C^{12}H^8O^8$	=	144,
Groupes inactifs, $HO + NO^5$	=	63.

Chaque unité de poids de fécule mononitrique contient :

Groupe actif de la fécule.... $\frac{144}{207} = 0,69565,$

Groupe inactif............ $\frac{63}{207} = 0,30435,$

dont le volume s'ajoute à celui du dissolvant pour constituer avec la substance active le volume V. Or si dans l'équation

$$\text{(A)} \qquad v\alpha_j = lp[\alpha]_j$$

on fait $l = 2$, $p = 1,0$, $v = 10$ et $[\alpha]_j = 156,6$, on trouve que l'unité de poids de fécule mononitrique, dans le volume constant $v = 10^{cc}$, produirait une déviation du plan de polarisation $\alpha_j = 31^\circ,32$.

Par la même équation nous pouvons calculer quelle serait la rotation imprimée par $p = 0,69565$ de fécule idéale ($C^{12}H^8O^8$) contenus dans $1,0$ de fécule mononitrique, en supposant de même $l = 2$, $v = 10$ et $[\alpha]_j = 236^\circ,7$: on trouverait $\alpha_j = 32^\circ,93$.

La fécule dinitrique a pour formule

$$C^{12}H^8O^8, 2NO^5.$$

Comme plus haut, nous y considérerons le groupe actif $C^{12}H^8O^8$ et les groupes inactifs $2NO^5$.

Fécule dinitrique, $C^{12}H^8O^8, 2NO^5$	=	252,
Groupe actif de la fécule, $C^{12}H^8O^8$	=	144,
Groupes inactifs, $2NO^5$	=	108.

Chaque unité de poids de fécule dinitrique contient :

Groupe actif de la fécule. $\frac{144}{252} = 0,57143,$

Groupe inactif......... $\frac{108}{252} = 0,42857,$

dont le volume fait partie du volume total V. Si dans l'équation (A) on fait

$$l = 2, \quad p = 1,0, \quad v = 10, \quad [\alpha]_j = 131,5,$$

on trouvera que l'unité de poids de fécule dinitrique, dans le volume constant $v = 10$ centimètres cubes, produit une déviation du plan de polarisation $\alpha_j = 26°, 3$.

Par la même équation et avec le pouvoir rotatoire 236°,7, on calculera aisément que $0^{gr},57143$ de fécule ($C^{12}H^8O^8$) produiraient une rotation du plan de polarisation

$$\alpha_j = 27°,05.$$

46. Les nombres 31,32 et 32,93, 26,3 et 27,05, pris dans chaque observation, ne sont pas identiques sans doute; mais ils diffèrent assez peu cependant pour que l'on puisse attribuer les différences aux erreurs d'observation D'ailleurs il se pourrait bien que la fécule combinée avec l'acide nitrique exerçât une rotation plus faible que lorsque sa

dissolution est faite dans l'eau pure ; en effet, l'expérience a démontré à M. Biot « que le pouvoir rotatoire des substances actives n'est déterminable en *valeur absolue*, qu'autant qu'on peut les observer isolées de tout autre corps. »

47. Pour confirmer directement ces calculs, j'ai fait l'expérience suivante :

$2^{gr},16$ de fécule dinitrique ont été dissous dans l'acide acétique; le volume de la dissolution était de 47 centimètres cubes; observée dans un tube de 200 millimètres, cette liqueur a donné une déviation de $12°,26$.

Si maintenant on fait l'hypothèse que dans la dissolution les divers éléments s'arrangent de façon qu'il n'y existe que de la fécule normale et de l'acide nitrique dissous dans l'acide acétique et si l'on calcule par la proportion suivante :

$$\frac{C^{12}H^{8}O^{8}, 2NO^{5}}{2,16} = \frac{C^{12}H^{10}O^{10}}{x}$$

la quantité de fécule que produiraient $2^{gr},16$ de fécule dinitrique, on trouve

$$x = 1^{gr},3885.$$

Or cette quantité de fécule dans un volume égal à 47 centimètres cubes de dissolution, d'après l'équation (A) où l'on fait $l = 2$, $v = 47^{cc}$, $p = 1,3885$ et $[\alpha]_j = 211°$, donnerait une déviation de $12°,467$.

48. Tout concourt donc, la synthèse, l'analyse, les propriétés chimiques, les propriétés optiques, à nous faire regarder les dérivés nitriques de la fécule comme des combinaisons où la molécule de la fécule est unie à celle de l'acide nitrique, en un mot comme des nitrates, au même titre que l'éther nitrique ou le nitrate de potasse.

RECHERCHES SUR L'EAU DE MER

(océan Atlantique et océan Pacifique);

PAR M. VINCENT,
Pharmacien en chef de la Marine.

. . . .

. . . . . J'ai examiné les eaux de mer puisées pendant la campagne de *l'Isis* à Taïti, ainsi que celles qui proviennent du voyage de ce bâtiment à la Martinique, sous le commandement de M. Lapierre.

Ces bouteilles portaient les notes suivantes : *date* à laquelle l'eau a été recueillie; *position* (latitude, longitude). J'ai cru devoir ajouter à ces utiles renseignements la pesanteur spécifique, la proportion de la masse saline, quelques réflexions sur la nature des sels et sur l'alcalinité de ces eaux.

J'ai contrôlé, par des pesées directes, les pesanteurs spécifiques déterminées par le densimètre; j'ai suivi de préférence la méthode du flacon, car les indications des aréomètres donnent souvent lieu à des incertitudes inhérentes à la construction de l'instrument : les forces moléculaires relevant le liquide contre les parois de la tige, l'affleurement n'est pas toujours facile à préciser.

Les eaux ont été prises à la surface de la mer (1); cette constatation a une certaine valeur si l'on admet la concentration des eaux, soit par évaporation, soit par refroidissement et la formation des courants par des couches de densité différente; je rappellerai à l'appui de cette opinion l'analyse des eaux voisines des Canaries par Bergmann, l'examen des eaux de la Méditerranée par Wollaston; on sait aussi que

---

(1) Note additionnelle du 10 juillet 1861.

l'eau puisée à 180 brasses de profondeur sur les côtes d'Islande contenait plus de sel que l'eau prise à la surface de la mer (Robert et Gaimard).

J'ai consigné dans les tableaux la quantité de matières salines provenant de l'évaporation de 100 parties d'eau de mer; ces sels ont été soigneusement desséchés à 100° centigrades, dans l'étuve à eau bouillante. En 1851 (1), j'exposai que le degré de salure de la mer ne pouvait être estimé qu'approximativement, en le déduisant de la pesanteur spécifique; l'examen des eaux de *l'Isis* conduit à de nouveaux doutes sur l'extrême rigueur des évaluations données par le densimètre ou la balance, et reproduit ce manque de concordance sévère entre la densité exprimée par ces instruments et le poids des sels desséchés. Quant aux éléments salins et à leur quantité relative, j'ai insisté principalement sur le dosage du chlore, de l'acide sulfurique et de la chaux, point assez important à éclaircir. Je m'empresse toutefois de reconnaître que l'examen de l'eau de mer pourrait comprendre une série d'expériences moins limitées; mais un travail aussi vaste m'éloignerait du but principal de ces recherches.

---

(1) *Mémoire sur la conservation du matériel naval. — Générateurs de vapeur. — Extraction.*

22	16.22 S.	118.19 O.	[illegible]	1,027[illegible]		
23	16.06 S.	121.07 O.	24,5	1,02772	3,810	Rouge-violet.
24	"	"	"	"	"	"
25	15.39 S.	126.41 O.	25,0	1,02830	3,895	Rouge-violet.
26	15.16 S.	129.46 O.	25,0	1,02830	3,900	Rouge-violet.
27	14.49 S.	132.45 O.	25,4	1,02830	3,895	Bleu pâle.
28	"	"	"	"	"	"
29	14 43 S.	139.30 O.	26,5	1,02772	3,845	Rouge-violet.
30	14.28 S.	142.48 O.	26,0	1,02742	3,780	Bleu pâle.
31	14.21 S.	145.07 O.	27,0	1,02742	3,800	Rouge-violet.
23 août, 8 h. du m.	22.12 S.	153.29 O.	"	1,02772	3,800	Bleu pâle.
24	24.39 S.	153.19 O.	21,2	1,02800	3,850	Rouge pâle.
25	27.30 S.	152.22 O.	20,0	1,02653	3,680	Rouge-violet.
26	30.09 S.	150.39 O.	17,0	1,02683	3,715	Rouge-violet.
27	32.52 S.	148.04 O.	14,7	1,02653	3,675	Rouge très-pâle.
28	34.04 S.	144.12 O.	15,2	1,02653	3,685	Rouge-violet.
29	35.22 S.	140.53 O	14,0	1,02593	3,660	Rouge très-pâle.
30	36.58 S.	137.08 O.	14,0	1,02593	3,600	Bleu très-pâle.
31	37.20 S.	134.47 O.	13,0	1,02653	3,675	Rouge-violet pâle.

(1) Note additionnelle du 10 juillet 1861.

(2) Eau accidentellement mélangée de matières organiques. Mauvais état de conservation.

Il serait très-utile de recommander aux navigateurs de faire usage de flacons neufs et de bouchons en verre.

Observations recueillies à bord de la frégate l'Isis (M. Lapierre). — *Résultat des expériences faites à Brest* (M. F.-A. Vincent).

DATES.	LATITUDE.	LONGITUDE.	TEMPÉRATURE de l'eau.	PESANTEUR spécifique à + 15° centigrades. Eau = 1,00000.	MATIÈRES salines contenues dans 100 parties d'eau de mer.	COLORATION par la solution d'hématine.
1er septembre, 8 h. du m.	39° 46′ S.	134° 51′ O.	12°,0	1,02742	3,755	Rouge-violet clair.
2	43.12 S.	135.13 O.	11,0	1,02623	3,665	"
3	47.19 S.	133.18 O.	8,9	1,02623	3,675	Rouge-violet clair.
4	49.17 S.	130.19 O.	7,8	1,02623	3,660	Rouge-violet.
5	50.22 S.	124.28 O.	6,2	1,02623	3,675	Rouge-violet clair.
6	50.58 S.	120.15 O.	7,2	1,02593	3,625	Rouge-violet.
7	51.59 S.	115.22 O.	6,8	1,02653	3,675	Violet.
8	55.02 S.	112.15 O.	"	1,02623	3,665	Bleu pâle.
9	56.25 S.	110.47 O.	5,0	1,02623	3,670	Rouge-violet pâle.
10	56.40 S.	108.02 O.	4,8	1,02653	3,675	Rouge-violet très-pâle.
11	56.39 S.	100.02 O.	5,0	1,02623	3,660	"
12	56.43 S.	95.29 O.	4,5	1,02653	3,670	Rouge-violet très-pâle.
13	56.44 S.	86.38 O.	5,0	1,02653	3,670	Rouge-violet.
14	56.35 S.	80.03 O.	4,5	1,02680	3,720	"

24	40.20 S.	40.17 O.	12,0	1,02742	3,700	Bleu pâle.
25	37.52 S.	35.39 O.	14,0	1,02742	3,775	Bleu pâle.
26	36.47 S.	33.36 O.	15,8	1,02742	3,775	Bleu très-pâle.
27	35.42 S.	30.21 O.	16,0	1,02742	3,780	Rouge-violet.
28	34.21 S.	29.28 O.	16,0	1,02772	3,845	Rouge-violet.
29	32.41 S.	29.22 O.	17,5	1,02800	3,880	Rouge-violet.
30	31.17 S.	29.05 O.	19,0	1,02772	3,845	Rouge-violet très-pâle.
1er octobre, 8 h. du m.	29.44 S.	29.00 O.	21,0	1,02860	3,880	Rouge-violet très-pâle.
2	27.18 S.	28.54 O.	20,5	1,02800	3,890	Rouge-violet pâle.
3	23.49 S.	28.39 O.	21,4	1,02920	3,950	Rouge-violet.
4	19.59 S.	29.06 O.	23,4	1,02950	3,970	Rouge-violet très-pâle.
5	16.01 S.	30.35 O.	24,2	1,02890	3,900	Rouge-violet pâle.
6	12.01 S.	31.04 O.	24,0	1,02800	3,880	Rouge-violet.
7	8.07 S.	31.41 O.	25,2	1,02830	3,900	Rouge-violet.
8	4.00 S.	32.09 O.	25,8	1,02830	3,890	"
9	0.16 S.	32.55 O.	25,05	1,02800	3,880	Rouge-violet.
10	3.05 N.	32.54 O.	27,0	1,02830	3,880	Rouge très-clair.
11	4.16 N.	33.42 O.	27,0	1,02830	3,900	Rouge-violet.
12	"	"	"	"	"	"
13	9.15 N.	34.44 O.	"	1,02980	3,980	Rouge-violet pâle.
14	12.44 N.	35.19 O.	26,8	1,02950	3,950	"
15	16.05 N.	37.07 O.	25,5	1,02860	3,900	Rouge clair.
16	20.00 N.	38.03 O.	25,5	1,02890	3,910	"
17	23.22 N.	39.11 O.	25,4	1,03030	3,980	Violet.
18	"	"	"	"	"	"
19	25.58 N.	42.30 O.	25,0	1,02920	3,950	Rouge-violet.

Observations recueillies à bord de la frégate l'Isis (M. Lapierre). — *Résultat des expériences faites à Brest* (M. F.-A. Vincent).

DATES.	LATITUDE.	LONGITUDE.	TEMPÉRATURE de l'eau.	PESANTEUR spécifique à + 15° centigrades. Eau = 1,00000.	MATIÈRES salines contenues dans 100 parties d'eau de mer.	COLORATION par la solution d'hématine.
5 février, 8 h. du m.	27°.25' N.	56°.15' O.	20°,5 (1)	1,02800	3,885	Violet.
6	29.01 N.	[illegible]	21,0	1,02800	3,875	Violet.
7	30.17.36" N.	[illegible]	20,0	1,02800	3,880	Violet.
8	31.45 N.	[illegible]	20,0	1,02772	3,815	"
9	32.12 N.	[illegible]	18,8	1,02772	3,815	Rouge très-pâle.
10	31.24 N.	[illegible].30 O.	17,5	1,02832	3,930	Rouge-violet pâle.
11	31.30 N.	[illegible].40 O.	19,0	1,02293	3,085	Rouge-violet très-pâle.
12	34.06 N.	[illegible].56 O.	19,0	1,02800	3,865	"
13	35.26 N.	[illegible]8.12 O.	18,0	1,02832	3,925	Rouge-violet très-clair.
14	37.11 N.	54.3[illegible] O.	18,0	1,02800	3,880	Rouge-violet clair.
15	39.34 N.	50.38 O.	16,0	1,02772	3,820	Rouge-violet
16	41.20 N.	45.32 O.	15,0	1,02800	3,850	Violet.
17	43.18 N.	41.30 O.	14,0	1,02800	3,850	Rouge-violet.
18	44.41 N.	37.02 O.	13,0	1,02800	3,835	Rouge-violet
[illegible]	46.22 N.	32.34 O.	13,4	1,02772	3,830	"
[illegible]	47.14 N.	27.10 O.	12,0	1,02772	3,795	Un peu noir et teinte de rouge
[illegible]	47.41 N.	23.12 O.	11,1	1,02772	3,820	Rouge clair.
[illegible]	48.13 N.	18.44 O.	11,0	1,02772	3,8[illegible]	"
[illegible]	48.29 N.	13.08 O.	10,5	1,02772	3,[illegible]	Rouge-violet.

(1) Note additionnelle du 10 juillet 1861.

D'après Kirwann, la température de la mer aux environs de l'équateur s'élèverait à 22° R $= 27^\circ,5$ centigrades et vers 26° lat. N. à 17° R $= 21^\circ,25$ centigrades. Nous venons d'inscrire température 27° par $4^\circ 16'$ lat. N.; température $25^\circ 8'$ par $4^\circ 00'$ lat. S., et température 25° par $25^\circ 58'$ lat. N. Ces nombres diffèrent de ceux indiqués par le chimiste anglais.

Sous les tropiques, et suivant six observations circonscrites entre $23^\circ 22'$ lat. N. et $3^\circ 05'$ lat. N., la température moyenne de la mer est de $26^\circ,2$ (maximum 27°, minimum $25^\circ,4$); entre $0^\circ 16'$ lat. S. et $23^\circ 49'$ lat. S., la moyenne de 7 observations serait de $24^\circ 15$ (maximum $25^\circ,8$, minimum $21^\circ 4$).

Ainsi la chaleur est fort inégalement répartie dans les eaux de la zone torride; la zone du tropique du Cancer est la plus chaude et la température suit une marche croissante des tropiques vers l'équateur; cependant à $0^\circ 16'$ lat. S. la température de l'eau ne dépasse pas $25^\circ,05$.

Il eût été fort intéressant de faire quelques sondages à de grandes profondeurs et d'observer l'abaissement de température. On sait que des eaux marquant 27° à la surface, n'accusaient que $3^\circ 2$ à 1130 brasses. (M. du Petit-Thouars, *Voyage de la Vénus.*)

La densité moyenne des eaux de l'hémisphère septentrional, représentée par 1,02830 (A. Marcet), 1,02660 (J. Davy) et 1,02820 (Gay-Lussac), serait pour nous, et d'après 20 observations, 1,02772. On remarquera que, sous $31^\circ 30'$ lat. N. et $57^\circ 40'$ long. O, la densité de l'eau s'est subitement abaissée à 1,02295, lorsqu'elle se maintenait encore à 1,02832, sous $31^\circ 24'$ lat. N. et $57^\circ 30$ long. O., à 1,02800 sous $34^\circ 06'$ lat. N. $58^\circ 56'$ long. O, et, dans le courant du golfe à 1,02772 et 1,02800. Faut-il rapporter la faible salure de la zone parcourue par *l'Isis* le 11 février à la fonte des glaces polaires, entraînées vers ces parages? La température eût pu nous venir en aide pour l'explication

de ce phénomène de la mer (1), on eût ainsi ajouté aux avantages incontestables des observations thermométriques dirigées selon les préceptes de Jonathan Williams, Franklin, de Humboldt et J. Davy.

Un fait remarquable s'est donc produit, mais comment l'expliquer? Ces eaux, entraînées du nord vers l'équateur et parvenues près du 47e degré lat. N., ont-elles été d'abord refoulées par le courant du golfe, et se sont-elles répandues ensuite, par une sorte de précipitation, sous des couches plus chargées, il est vrai, de matières salines, mais devenues moins denses en raison de leur température élevée? Ce courant sous-marin, vu son impulsion (2) et vu le peu de conductibilité de l'eau pour la chaleur, se serait ainsi avancé sous le Gulf-Stream sans s'y mêler. Mais, par 31°30′ lat. N., 57°40′ long. O. le courant du golfe ne se faisant plus sentir, le liquide le moins dense aurait occupé la surface de la mer, franchissant peut-être sur ce point les accores d'un bas-fond.

Marcet et J. Davy ont évalué à 1,02777 et 1,02690 la pesanteur spécifique des mers intertropicales; 1,02816, moyenne de nos 31 observations, aurait pour extrêmes 1,03030 (3) et 1,02683 (4); j'ajouterai que la richesse en matière saline s'accroît sensiblement de l'équateur vers les tropiques; ces derniers résultats s'accordent avec ceux déjà obtenus par Bladh et Ingenhouz. Enfin 48 observations feraient admettre comme l'expression de la densité moyenne des mers australes 1,02664, nombre assez distant de 1,02920 (A. Marcet), 1,0258 (J. Davy), et 1,0291 (Gay-Lussac).

J'ai présenté scrupuleusement le poids de la matière

---

(1) J'ai consigné cette température d'après une note additionnelle du 10 juillet.

(2) La vitesse du courant polaire, vers son origine, serait, d'après le capitaine Parry, de 3 à 4 milles par heure.

(3) 23° 22′ lat. N.; 39° 11′ long. O. Température de l'eau 25° 4.

(4) 21° 22′ lat. S.; 97° 01′ long. O.

saline, après dessiccation. Quelques chiffres seront commentés, je ne puis en douter; il est fort difficile cependant de discerner la cause de ces anomalies; et que pourrai-je opposer à cette critique? L'action mutuelle des solutions salines concentrées? l'action de la chaleur sur les sels, sur des matières organiques, des composés ammoniacaux? Mais je dois déclarer que les eaux soumises à mon examen ne contenaient point de sels ammoniacaux (1).

La solution d'hématine sert à déceler dans l'eau de la mer des caractères d'alcalinité. La coloration rouge-violacé de cette solution ne devant être rapportée ni au sulfate de chaux (2), ni au chlorure de calcium, le phosphate et le carbonate de chaux arrêteront seuls mon attention. Selon quelques chimistes, la solution d'hématine se colore toutes les fois que cette liqueur est répandue dans une eau contenant du carbonate de chaux dissous à la faveur d'un excès d'acide carbonique. Cette remarque ne peut être posée en principe, puisque le carbonate de chaux (CaO, CO^2) (3) se dissout dans l'eau distillée et en proportion suffisante pour donner les réactions, soit par l'oxalate d'ammoniaque, soit par la solution d'hématine; si la solubilité du carbonate de chaux s'accroît dans une eau chargée d'acide carbonique, il faut

(1) Il y a quelques années, lorsque j'eus à m'occuper de l'action de l'eau de mer sur le doublage en cuivre des navires, je signalai dans l'eau du port de Brest la présence de composés ammoniacaux, provenant vraisemblablement de la décomposition des matières organiques ; j'ai suivi dans ces analyses la méthode de M. Wackenroder. Ce fait me permit de reconnaître trois causes de destruction des doublages et par suite la constitution des combinaisons suivantes : 1° carbonate vert et bleu; 2° chlorure ou oxychlorure; 3° chlorure ammoniacal bleuissant dans la partie submergée et prenant la coloration verte par la dissociation de l'élément ammoniacal au contact de l'air.

(2) L'eau contenant du sulfate de chaux peut prendre une teinte bleue très-pâle, difficilement appréciable.

(3) Le phosphate de chaux $(CaO)^3, HO, PhO^5, 3HO$, comme le carbonate de la même base, se dissout en plus forte proportion dans une eau chargée d'acide carbonique.

aussi noter que la coloration par l'hématine ne se manifestera plus dans des liqueurs acides, et qu'une eau contenant du carbonate de chaux avec excès d'acide carbonique, additionnée d'hématine, ne se colorera en rouge violacé qu'après ébullition, c'est-à-dire après dégagement de l'acide carbonique en excès.

J. Davy n'admet pas la présence du carbonate de chaux dans les eaux de l'Océan à une grande distance des côtes. M. Forchammer, moins exclusif, reconnaît que la proportion de chaux diminue lorsqu'on se tient au large. J'exprime le regret de ne point partager leur opinion.

On en jugera par cet aperçu.

DATES.	LATITUDE.	LONGITUDE.	CHAUX POUR 100.
	Près des côtes.		
	° ′	° ′	
15 septembre....	56.35 S.	73.23 O.	0,0380
16............	55.54 S.	66.55 O.	0,0443
17............	55.52 S.	62.00 O.	0,0456
23 février........	48.29 N.	13.08 O.	0,0482
			Moy... 0,04402
	Loin des côtes.		
2 septembre....	43.12 S.	135 13 O.	0,0468
4............	49.17 S.	130.19 O.	0,0494
5............	50.22 S.	124.28 O.	0,0505
30............	31.17 S.	29.05 O.	0,0532
			Moy... 0,04997

Lorsque la température des eaux s'élève, la proportion de chaux ou de sel de chaux devrait s'abaisser, puisque le

fate (1), le phosphate et le carbonate sont plus solubles à
id qu'à chaud. L'examen des eaux de *l'Isis* ne confirme
s conjectures, ce raisonnement ne s'appliquant qu'à
cas particulier, l'eau puisée sous 0° 16′ lat. S., 32° 55′
ng. O. Température 25° 05 (chaux 0,0281 pour 100);
citerai quelques exemples.

cs.	LATITUDE.	LONGITUDE	TEMPÉRATURE.	CHAUX POUR 100.	
embre.	56.43 S.	95.29 O.	4,5	0,0467	Température moyenne,
......	56.44 S.	86.38 O.	5,0	0,0444	4°,95.
....	56.35 S.	73.23 O.	5,8	0,0380	Chaux, proport. moyenne,
.....	56.52 S.	62.00 O.	4,5	0,0456	0,04367.
bre....	4.00 S.	32.09 O.	25,8	0,0505	Température moyenne,
......	3.05 N.	32.54 O.	27,0	0,0481	26°,27.
....	12.44 N.	35.19 O.	26,8	0,0505	Chaux, proport. moyenne,
....	16.05 N.	37.07 O.	25,5	0,0543	0,05085.

Nous ajouterons à ces réflexions l'indication sommaire de la distribution des principaux éléments salins dans quelques parages qui peuvent appartenir aux courants de l'océan Atlantique et de l'océan Pacifique. Courant septentrional. — Courant équinoxial. — Courant méridional. — Courant du Chili et du Pérou.

(1) Le sel calcaire est plus soluble dans l'eau salée que dans l'eau distillée (M. Anthon.)

OCÉAN ATLANTIQUE.

DATES.	LATITUDE.	LONGITUDE.	CHLORE dans 100 parties d'eau (1).	CHAUX (1).	ACIDE sulfurique (1).
Courant septentrional (Gulf-Stream).					
14 février........	37°.11′ N.	54°.35′ O.	2,025	0,0516	0,2108
15..............	39.34 N.	50.38 O.	1,955	0,0456	0,1700
16..............	41.20 N.	45.32 O.	1,980	0,0456	0,1938
17..............	43.18 N.	41.30 O.	1,970	0,0430	0,1598
18..............	44.41 N.	37.02 O.	1,960	0,0304	0,1428
Courant équinoxial.					
7 octobre (2).....	8.07 S.	31.41 O.	2,005	0,0516	0,1802
8..............	4.00 S.	32 09 O.	1,980	0,0505	0,1734
9..............	0.16 S.	32.55 O.	1,985	0,0281	0,1747
11..............	4.16 N.	33.42 O.	1,972	0,0494	0,1836
Courant méridional.					
24 septembre.....	40.00 S.	40.17 O.	1,952	0,0494	0,1768
25..............	37.52 S.	35.39 O.	1,957	0,0456	0,1938
26..............	36.47 S.	33.36 O.	1,967	0,0502	0,1700
27..............	35.42 S.	30.21 O.	1,977	0,0557	0,1768
28..............	34 21 S.	29.28 O.	1,977	0,0467	0,1568
29..............	32.41 S.	29.22 O.	2,015	0,0494	0,1802
Près du cap Horn.					
16 septembre.....	55.54 S.	66.55 O.	"	0,0443	0,2006
17..............	55.52 S.	62.00 O.	"	0,0456	0,1870

(1) Les précipités lavés ont été desséchés dans l'étuve à eau bouillante.
(2) Branche du courant ou courant du Brésil

OCÉAN PACIFIQUE.

rES.	LATITUDE.	LONGITUDE.	CHLORE dans 100 parties d'eau.	CHAUX.	ACIDE sulfurique.
Courant du Chili et du Pérou.					
iet.	49°.37′ S.	87°.15′ O.	1,872	0,0456	0,1394
.... (1).	43.25 S.	84.41 O.	1,855	0,0520	0,1768
tembre.....	56.43 S.	95.29 O.	1,870	0,0467	0,1802
....	56.44 S.	86.38 O.	1,845	0,0444	0,1700

n peu à l'O. du courant

Quant aux mouvements déterminés par les modifications dans la densité et la température des eaux, j'abandonne aux navigateurs érudits le soin d'en fixer l'étendue et l'intensité.

Les marins habiles qui poursuivent aujourd'hui cette question féconde d'application, parviendront à résoudre les difficultés d'une science nouvelle, et diront bientôt avec un écrivain distingué que l'Océan n'est point un désert, mais une plaine immense sillonnée par des routes dont Dieu lui-même a tracé le réseau.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur les produits d'oxydation du toluène; par M. R. Fittig (1).

On a introduit du toluène C^7H^8, extrait des huiles de houille légères, et bouillant de 108 à 113°, dans un ballon mis en communication avec l'extrémité *inférieure* d'un réfrigérant de Liebig, et on l'a chauffé avec de l'acide azotique du commerce, étendu de 2 parties d'eau. L'ébullition a été continuée tant qu'il s'est dégagé des vapeurs rouges, et ce dégagement a duré pendant plusieurs jours. Au bout de ce temps, on a distillé l'huile qui surnageait le liquide acide jusqu'à ce que le quart de celui-ci eût passé, et on a obtenu par le refroidissement du résidu une masse cristalline solide, qui a été séparée par le filtre, lavée avec une petite quantité d'eau froide et séchée.

Cette masse est un mélange de plusieurs acides, inégalement solubles dans l'eau. On l'a épuisée par de petites quantités d'eau bouillante. Il est resté un résidu qu'on a mis de côté. Les solutions ont laissé déposer par le refroidissement un acide solide volatil, qui a été purifié par distillation. Le produit distillé a été traité par l'eau et saturé, à la température de l'ébullition, par du marbre en poudre. Par le refroidissement, on a obtenu des aiguilles faiblement

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXX, p. 214 (nouvelle série, t. XLIV); novembre 1861.

rées en jaune. C'est un sel de chaux de la composition
^{5} CaΘ^3. Ce sel a été purifié par de nombreuses cristal-
ions dans l'eau bouillante. Il a fini par former des
uilles incolores. L'acide qui a été séparé des diverses
tions de ce sel a offert un point de fusion constant,
a composition $C^7 H^6 \Theta^3$.

Cet acide a été nommé *oxytolique*. Il se dissout peu
is l'eau froide, plus facilement dans l'eau bouillante et
is l'alcool. Il se dépose en petites aiguilles incolores et
llantes de la solution aqueuse chaude. Il fond à 180° et
solidifie à 177°. Déjà avant de fondre il se sublime; à
ie température plus élevée il distille sans altération.

Il forme avec la potasse un sel soluble, cristallisable en
etites aiguilles brillantes. Ce sel est anhydre.

Le sel de chaux cristallise en petites aiguilles, qui renferment $C^7 H^5 Ca \Theta^3 + 1\frac{1}{2} H^2\Theta$. Le sel de baryte forme les aiguilles anhydres. Le sel d'argent $C^7 H^5 Ag \Theta^3$ constitue un précipité blanc volumineux, qu'on obtient par double décomposition.

L'acide oxytolique est donc monobasique. Chose digne d'intérêt, il est isomérique avec les acides salicylique et oxybenzoïque (1). Il offre quelque ressemblance avec l'acide ampélique que Laurent a obtenu en traitant par l'acide nitrique l'huile de schiste et la partie de l'huile de houille distillant entre 130 et 140°. L'acide oxytolique se distingue d'ailleurs de ses isomères, entre autres par ce caractère qu'il ne donne pas d'acide phénique par la distillation de son sel de chaux avec un excès de chaux.

En concentrant les eaux mères d'où l'oxytolate de chaux s'était déposé, on a obtenu un autre sel de chaux, lequel, après un grand nombre de cristallisations, a offert la composition $C^7 H^5 Ca \Theta^2 + 1\frac{1}{2} H^2\Theta$. C'est la formule du benzoate de chaux. L'acide qui a été séparé de ce sel possédait

(1) GERLAND, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLII, p. 496.

en effet le point de fusion de l'acide benzoïque (120°) et, après avoir été purifié convenablement, la forme cristalline et la composition de cet acide.

Sur la réaction de l'iodure de phosphore sur la glycérine; par M. F. Beilstein (1).

Préparation de l'acide glycérique. — Le produit de la réaction de l'acide nitrique sur la glycérine est évaporé au bain-marie dans une capsule plate; le résidu est repris par une grande quantité d'eau et saturé par le carbonate de plomb ou par l'oxyde de plomb. La liqueur portée à l'ébullition et filtrée laisse déposer, par la concentration et le refroidissement, du glycérate de plomb qu'on purifie par plusieurs cristallisations. Ce sel, décomposé par l'hydrogène sulfuré, fournit de l'acide glycérique presque incolore.

Action de l'iodure de phosphore sur l'acide glycérique. — Lorsqu'on ajoute de l'iodure de phosphore à de l'acide glycérique étendu d'une petite quantité d'eau, il se manifeste une réaction très-vive, qu'il convient de modérer par l'immersion du vase dans l'eau froide. Il se dégage de l'acide iodhydrique et des vapeurs possédant une odeur d'ail. Dans le ballon, la matière primitivement liquide se solidifie par le refroidissement en une masse cristalline, laquelle est presque incolore si l'acide glycérique l'était lui-même. Pas une trace d'iode libre ne se sépare. En dissolvant ce produit dans l'eau bouillante, on obtient, par le refroidissement, de l'acide iodopropionique, qu'on purifie par plusieurs cristallisations.

Cet acide forme une masse cristalline d'un blanc éclatant et d'un aspect nacré. Il renferme $\text{C}^3\text{H}^5\text{IO}^2$. Il se dis-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXX, p. 226 (nouvelle série, t. XLIV); novembre 1861.

sout facilement dans l'eau chaude, difficilement dans l'eau froide. Les solutions saturées le laissent déposer en écailles nacrées; plus étendues, elles fournissent de grandes lames douées d'un éclat vitreux. Les eaux mères, évaporées lentement au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique, donnent des grands cristaux réguliers appartenant au type rhomboïdal.

L'acide iodopropionique se dissout très-facilement dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 82°. Il possède une réaction fortement acide et décompose les carbonates avec effervescence. On peut faire bouillir la solution aqueuse sans lui faire éprouver de décomposition. Il n'en est pas ainsi des sels, qui se décomposent facilement dans ces circonstances. Une solution aqueuse d'acide iodopropionique est précipitée presque immédiatement par le nitrate d'argent avec formation d'iodure d'argent. En faisant réagir le gaz chlorhydrique sur une solution alcoolique d'acide iodopropionique, on obtient l'éther iodopropionique.

On pourrait interpréter par l'équation suivante la réaction de l'iodure de phosphore sur l'acide glycérique :

$$C^3H^6O^4 + PI^2 = C^3H^5IO^2 + HI + PO^2.$$

Le composé PO^2 n'est pas mis en liberté, mais se dédouble en présence de l'eau en acide phosphorique et en acide phosphoreux.

Lorsqu'on neutralise l'acide iodopropionique par des alcalis et qu'on chauffe, il se forme de l'iodure de potassium et la liqueur redevient acide.

On pouvait s'attendre à voir se former dans cette circonstance de l'acide lactique, comme il s'en forme, d'après MM. Friedel et Machuca, lorsqu'on traite l'acide bromopropionique par l'oxyde d'argent. Il n'en est rien : l'acide qui prend naissance forme un sel de zinc cristallisé en fines aiguilles et plus soluble que le lactate. Les autres sels de

cet a[illegible]aissent également plus solubles que les lactates correspondants. L'acide lui-même est donc totalement différent de l'acide lactique et constitue probablement un isomère de celui-ci.

Sur le sulfate de quinine neutre; par MM. J. Jobst et O. Hesse (1).

On admet généralement que le sulfate neutre de quinine renferme 14 équivalents d'eau et que sa composition est représentée par la formule

$$2C^{40}H^{24}Az^2O^4, S^2H[illegible])^8 + 14HO.$$

D'après les analyses de M[illegible]. [illegible]obst et Hesse, ce sulfate renfermerait 15 équivalents d[illegible]a, au lieu de 14. Il s'effleurit dans une atmosphère séchée par l'acide sulfurique et perd une partie de son eau. Le[illegible]el ainsi effleuri renferme $2C^{40}H^{24}Az^2O^4, S^2H^2O^8 + 4HO$. Ce dernier sel se dépose aussi en belles aiguilles blanches lorsqu'on laisse refroidir une solution de 1 partie de sulfate de quinine neutre dans 40 parties d'alcool d'une densité de 0,852. D'après les auteurs, 1 partie de sulfate de quinine neutre exige pour se dissoudre 793 parties d'eau à 6° et 788 parties d'eau à 9°,5. 100 à 115 parties d'alcool d'une densité de 0,852 dissolvent 1 partie de ce sulfate.

Faits pour servir à l'histoire des acides sulfanilique et amidophénylsulfurique; par M. R. Schmitt (2).

On sait que Gerhardt a obtenu l'acide sulfanilique en

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIX, p. 361 (nouvelle série, t. XLIII); septembre 1861.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXX, p. 129 (nouvelle série, t. XLIV); novembre 1861.

traitant par un excès d'acide sulfurique le mélange d'oxanilide et de formanilide qui résulte de l'action de la chaleur sur l'oxalate d'aniline.

MM. Hofmann et Buckton ont obtenu le même acide en traitant l'aniline par l'acide sulfurique fumant. Ce procédé a été employé par l'auteur, qui a d'abord combiné les deux corps en ajoutant à 1 partie d'aniline goutte à goutte 2 parties d'acide sulfurique fumant. Lorsqu'on chauffe ensuite le mélange avec précaution jusqu'au moment où il brunit plus fortement et où il se dégage de l'acide sulfureux, le sulfate d'aniline, d'abord formé, se convertit en acide sulfanilique. Celui-ci se concrète en une masse cristalline lorsqu'on traite, après le refroidissement, ce produit visqueux par l'eau froide. On le purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau chaude avec addition de charbon animal.

L'acide sulfanilique (phénylsulfamique $C^{12}H^7AzS^2O^6 + 2Aq$) se dissout difficilement dans l'eau froide, facilement dans l'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Il cristallise en belles tables rhomboïdales, qui renferment 2 équivalents d'eau de cristallisation. Il supporte une température de 220° sans se décomposer. A une température élevée il dégage de l'acide sulfureux en même temps qu'il se forme du sulfite d'aniline, lequel se condense dans le récipient sous forme d'une masse cristalline. La potasse fondante le dédouble en acide sulfurique et en aniline.

Le chlore et l'iode n'agissent pas sur sa solution aqueuse; mais le brome la décompose à chaud et il se forme un précipité blanc formé par de fines aiguilles enchevêtrées. Ce corps, qui est insoluble dans l'eau, se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Il fond peu au-dessus de 100° et se sublime à une plus haute température en aiguilles brillantes. C'est de l'aniline tribromée, qui prend naissance

en ver... ..e la réaction suivante :

$$C^{12}H^{7}AzS^{2}O^{6} + 6Br = C^{12}H^{4}Br^{3}Az + S^{2}O^{6} + 3HBr.$$

Acide sulfanilique. Aniline tribromée.

Lorsqu'on fait agir 4 équivalents de brome sur 1 équivalent d'acide sulfanilique dissous dans l'eau chaude, il se forme, indépendamment de la tribromaniline, de l'acide *dibromosulfanilique*, selon l'équation

$$C^{12}H^{7}AzS^{2}O^{6} + 4Br = C^{12}H^{5}Br^{2}AzS^{2}O^{6} + 2HBr.$$

Acide sulfanilique. ..cide bibrom... ..lfanilique.

On obtient cet acide en le transformant en sel barytique que l'on purifie par cristallisation dans l'eau chaude et que l'on décompose ensuite exactement par l'acide sulfurique. L'acide dibromosulfanilique cristallise de sa solution aqueuse en grands prismes incolores qui renferment 3 équivalents d'eau de cristallisation. A 110° ils perdent cette eau. L'acide se dissout facilement dans l'eau, plus difficilement dans l'alcool, surtout froid. La solution aqueuse donne des précipités cristallins dans les solutions de chlorure de barium, d'acétate de plomb et de nitrate d'argent. Ce sont les dibromosulfanilates correspondants.

L'acide dibromosulfanilique supporte sans décomposition une température de 180°. Au-dessus de ce point il se décompose en donnant de la tribromaniline. Il donne pareillement de la tribromaniline lorsqu'on le chauffe avec la potasse ou la chaux.

Acide diazophénylsulfurique. — Lorsqu'on dirige un courant rapide de gaz nitreux à travers de l'alcool tenant en suspension de l'acide sulfanilique finement pulvérisé, il se dégage de l'azote et la liqueur finit par se remplir d'une bouillie formée par de fines aiguilles. Ce corps est l'*acide*

diazophénylsulfurique, formé par suite de la réaction que M. Griess a observée le premier, en faisant passer un courant de gaz nitreux à travers une solution alcoolique d'acide amidonitrophénique. Le diazodinitrophénol qui prend naissance dans cette dernière réaction est analogue par son mode de formation à l'acide diazophénylsulfurique. Celui-ci est insoluble dans l'alcool froid. L'alcool bouillant le décompose avec dégagement d'azote. L'eau froide ne le dissout pas. Il se dissout dans l'eau à 60 ou 70° et la solution promptement refroidie à la glace le laisse déposer en fines aiguilles. La solution aqueuse est très-instable et se décompose lentement et continuellement en dégageant de l'azote; la chaleur favorise singulièrement cette décomposition, qui donne naissance à de l'acide *oxyphénylsulfurique*. L'acide diazophénylsulfurique sec détone par l'action de la chaleur, même par celle du bain-marie. Il fait explosion par le frottement avec un corps dur ou par le choc. Les alcalis, l'ammoniaque, les acides chlorhydrique et bromhydrique et l'hydrogène sulfuré le décomposent pareillement avec dégagement d'azote. L'acide diazophénylsulfurique renferme $C^{12}H^4Az^2S^2O^6$. Comme dans le corps de M. Griess, 1 équivalent d'azote y paraît substitué à 3 équivalents d'hydrogène (1). Il prend naissance par suite de la réaction suivante :

$$C^{12}H^7AzS^2O^6 + AzO^3 = C^{12}H^4Az^2S^2O^6 + 3HO.$$

Acide oxyphénylsulfurique. — L'eau chaude décompose l'acide diazophénylsulfurique et en chasse tout l'azote. La liqueur, évaporée ou desséchée sous la machine pneu-

(1) En effet, si l'on compare la formule des acides sulfanilique et diazosulfanilique, on remarque que dans le second 1 atome d'azote est substitué à 3 atomes d'hydrogène du premier.

Acide sulfanilique............. $C^{12}H^7AzS^2O^6$,
Acide diazophénylsulfurique..... $C^{12}(H^4Az)AzS^2O^6$.

matique, laisse un acide sirupeux qui forme des sels solubles avec toutes les bases. C'est l'acide oxyphénylsulfurique. Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{C^{12}H^{4}Az^{2}S^{2}O^{6}}_{\text{Acide diazophénylsulfurique.}} + 2HO = \underbrace{C^{12}H^{6}S^{2}O^{8}}_{\text{Acide oxyphénylsulfurique.}} + 2Az.$$

Le dioxyphénylsulfate d'argent, obtenu en saturant l'acide par le carbonate d'argent, est soluble et reste, après l'évaporation dans le vide sous forme d'une masse cristalline, un peu colorée en brun. Il renferme $C^{12}H^{5}AgS^{2}O^{8}$.

Acide phénylsulfurique. — Lorsqu'on fait bouillir l'acide diazophénylsulfurique avec de l'alcool à 90° centésimaux, il se décompose en dégageant de l'azote. Il se forme en même temps des quantités notables d'aldéhyde. Évaporée au bain-marie, la liqueur laisse un sirop brun qui renferme de l'acide phénylsulfurique. On a formé avec cet acide les sels de plomb et de baryte. Ils renferment

$$PbO, (C^{12}H^{5})S^{2}O^{5} + x\,Aq \quad \text{et} \quad BaO, (C^{12}H^{5})S^{2}O^{5} + x\,Aq.$$

L'acide lui-même possède donc la même composition que l'acide sulfobenzidique que M. Mitscherlich a obtenu en faisant réagir l'acide sulfurique fumant sur la benzine. Toutefois les deux acides paraissent être isomériques et non identiques, et il se pourrait qu'il existât entre eux la même relation qu'entre l'acide benzoïque et l'acide salylique.

Dans son Mémoire M. Schmitt décrit, indépendamment des acides mentionnés précédemment, *l'acide diazodibromophénylsulfurique* $C^{12}H^{2}Br^{2}Az^{2}S^{2}O^{6}$ qui est à l'acide dibromosulfanilique $C^{12}H^{5}Br^{2}AzS^{2}O^{6}$, ce que l'acide diazophénylsulfurique est à l'acide sulfanilique.

Chauffé avec de l'alcool absolu à haute pression, cet acide laisse dégager tout son azote et forme de l'acide di-

bromophénylsulfurique $C^{12}H^{4}Br^{2}S^{2}O^{6}$, cristallisable en belles aiguilles :

$$\underbrace{C^{12}H^{2}Br^{2}Az^{2}S^{2}O^{6}}_{\text{Acide diazodibromophénylsulfurique.}} + \underbrace{C^{4}H^{6}O^{2}}_{\text{Alcool.}} = \underbrace{C^{12}H^{4}Br^{2}S^{2}O^{6}}_{\text{Acide dibromophénylsulfurique.}} + \underbrace{C^{4}H^{4}O^{2}}_{\text{Aldéhyde.}} + Az^{2}.$$

L'eau bouillante décompose complétement l'acide diazodibromophénylsulfurique en lui faisant perdre tout son azote et en le transformant en acide oxydibromophénylsulfurique.

Action de l'hydrogène sulfuré sur l'acide diazophénylsulfurique. — L'hydrogène sulfuré paraît transformer cet acide en acide sulfanilique, selon l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{12}H^{4}Az^{2}S^{2}O^{6}}_{\text{Ac. diazophénylsulfurique.}} + 3\,HS = \underbrace{C^{12}H^{7}AzS^{2}O^{6}}_{\text{Acide sulfanilique.}} + 3\,S + Az.$$

En terminant, M. Schmitt décrit quelques expériences sur l'acide amidophénylsulfurique isomérique avec l'acide sulfanilique et obtenu par Laurent en faisant réagir l'hydrogène sulfuré sur le nitrophénylsulfate d'ammoniaque. L'acide nitrophénylsulfurique employé a été préparé par l'action de l'acide sulfurique fumant sur la nitrobenzine.

L'acide amidophénylsulfurique cristallise en grands prismes incolores renfermant 3 équivalents d'eau de cristallisation. L'acide sulfanilique cristallise en tables rhomboïdales qui ne contiennent que 2 équivalents d'eau. Les deux acides sont presque insolubles dans l'éther et dans l'alcool; mais, tandis que 1 partie d'acide sulfanilique exige pour se dissoudre 112 parties d'eau à 15°, 1 partie d'acide amidophénylsulfurique n'en exige que 68 parties à la même température.

[illegible] SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur la dispersion de la lumière; par M. Christoffel (*).

Dans son M[illegible]r la dispersion (*Nouveaux Exercices de* [illegible], Cauchy a fait voir que dans un milieu iso[illegible]éré comme un système de points matériels sé[illegible] intervalles finis, bien que très-petits, la longueur [illegible]durée des vibrations sont liées l'une à l'autre par [illegible]on suivante :

$$(1)\qquad s^2 = a_1 k^2 + a_2 k^4 + a_3 k^6 + \ldots,$$

où $\frac{2\pi}{s}$ représente la durée des vibrations, $\frac{2\pi}{k}$ la longueur d'onde, $a_1, a_2, a_3, \ldots$, une série de constantes qui dépendent des actions qu'un point quelconque O du système éprouve de la part des autres points contenus dans la sphère d'activité sensible des forces moléculaires. Soit m la masse d'un de ces points, r sa distance au point O, $f(r)$ la fonction qui représente le décroissement de la force moléculaire avec la distance, on a pour déterminer l'une de ces constantes

$$(2)\qquad \begin{cases} a_{i+1} = \dfrac{(-1)^i}{1.2.3\ldots 2i+3}\left(A_i + \dfrac{1}{2i+5}B_i\right), \\ A_i = \Sigma m r^{2i+1} f(r), \quad B_i = \Sigma m r^{2i+1}[rf'(r) - f(r)] \end{cases}$$

(*) *Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin*; octobre 1861.

=(*Mémoire cité*, p. 187). La vitesse de propagation $\frac{s}{k}$ est donc dépendante de la longueur d'ondulation, à moins que toutes les constantes qui entrent dans la formule (1) ne soient nulles à partir de la seconde.

Soit un milieu isotrope μ dans lequel la vitesse soit indépendante de la longueur d'onde. Désignons par $\frac{2\pi}{\sigma}$, $\frac{2\pi}{x}$ la durée des vibrations et la longueur d'onde dans ce milieu : on aura simplement $\sigma^2 = \alpha_1 x^2$, α_1 désignant la seule constante qui dans ce milieu ne soit pas égale à zéro. Concevons maintenant qu'une onde plane qui se propage dans le milieu μ rencontre la surface plane qui sépare ce milieu μ du milieu m auquel se rapportent les formules (1) et (2) : une onde plane réfractée prendra naissance pour laquelle on aura $\sigma = s$, et l'indice de réfraction sera donné par la formule

$$n = \frac{k}{x}.$$

En ayant égard à ces conditions, l'équation (1) déterminera l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde dans le milieu μ, car elle deviendra si on appelle cette longueur d'onde $\lambda = \frac{2\pi}{x}$,

$$(3) \quad \alpha_1\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 = a_1\left(\frac{2\pi n}{\lambda}\right)^2 + a_2\left(\frac{2\pi n}{\lambda}\right)^4 + a_3\left(\frac{2\pi n}{\lambda}\right)^6 + \ldots$$

Pour la résoudre par rapport à n, Cauchy admet que les grandeurs a_1, a_2, a_3, . . . , forment une série rapidement décroissante où le rapport de chaque terme au précédent est de l'ordre du carré du rayon de la sphère d'activité sensible. Appliquant alors la méthode du retour des suites à l'équation (1), il en déduit aisément la série

$$k^2 = b_1 s^2 + b_2 s^4 + b_3 s^6 + \ldots$$

$b_3, \dots,$ sont respectivement du même ordre que $a_1, a_2, a_3, \dots$ L'équation (3) traitée de la ...ière donne pour l'expression de l'indice de ré...

$$n^2 = b_1 a_1 + \frac{(2\pi)^2 b_2 a_1^2}{\lambda^2} + \frac{(2\pi)^4 b_3 a_1^3}{\lambda^4} + \dots,$$

qui doit être une série convergente.

L'observation ne paraît pas favorable à cette hypothèse. Si l'on essaye en effet de représenter les indices de réfraction d'un milieu même ... ersif par une série ordonnée suivant les puissance ... ssantes de $\frac{1}{\lambda^2}$ bornée à ses premiers termes ... que pas entre les coefficients successifs ... randeur qui est impliqué dans l'hypothèse. ... illeurs des coefficients A_i et B_i, qui entrent d... ion générale de a_{i+1}, bien qu'elle suggère assez na... ent les conditions admises par Cauchy, ne les rend pas du tout nécessaires, et on peut se demander si un examen plus attentif de la nature de ces coefficients ne conduirait pas à une loi de dispersion plus conforme à la réalité. C'est ce que M. Christoffel s'est proposé de faire.

Il remarque d'abord que chacune des sommes A_i, B_i est étendue à un même nombre p de valeurs de r, qui est entièrement déterminé par la valeur ρ du rayon de la sphère d'activité sensible des forces moléculaires. D'ailleurs le système doit satisfaire aux conditions de stabilité, aux conditions d'isotropie, et aucune des sommes dont il s'agit ne doit devenir infinie. De là résulte évidemment que ces sommes ne peuvent pas être considérées à priori comme susceptibles de prendre tel système de valeurs qu'on voudra. Il y a donc lieu d'examiner l'influence de ces diverses conditions.

On peut se dispenser de tenir compte des conditions de stabilité, car elles déterminent simplement le signe et non

la valeur d'une expression qui dépend de $f(r)$ et de $f'(r)$. On doit d'ailleurs regarder comme possible que la fonction $f(r)$ change de signe dans l'intérieur de la sphère de rayon ρ. Convenons de désigner par s les valeurs de r qui rendent $f(r)$ négatif et de garder le signe r pour celles qui la rendent positive et posons

$$\Sigma m r^{2i+1} f(r) = \mathrm{R}_i, \quad - \Sigma m s^{2i+1} f(s) = \mathrm{R}'_i;$$

on aura

$$\mathrm{A}_i = \mathrm{R}_i - \mathrm{R}'_i.$$

D'ailleurs on peut toujours trouver dans l'intérieur de la sphère du rayon ρ deux valeurs r_i et s_i telles, que

$$\mathrm{R}_i = r_i^{2i} \mathrm{R}_0, \quad \mathrm{R}'_i = s_i^{2i} \mathrm{R}'_0.$$

Donc

$$\mathrm{A}_0 = \mathrm{R}_0 - \mathrm{R}'_0, \quad \mathrm{A}_1 = r_1^2 \mathrm{R}_0 - s_1^2 \mathrm{R}'_0, \ldots, \quad \mathrm{A}_i = r_i^{2i} \mathrm{R}_0 - s_i^{2i} \mathrm{R}'_0, \ldots$$

Par conséquent, si la fonction f ne change pas de signe dans les limites des sommations, il est évident que les coefficients A, $\mathrm{A}_1, \ldots, \mathrm{A}_i, \ldots$, ont les uns avec les autres les relations de grandeur admises par Cauchy. Au contraire, si f change de signe, rien n'empêche d'attribuer aux variations de cette fonction une loi telle, que $r_1^2 - s_1^2$ soit une quantité finie de l'ordre ρ^2. D'ailleurs les deux premières formules donnant

$$\mathrm{R}_0 = \frac{\mathrm{A}_1 - s_1^2 \mathrm{A}_0}{r_1^2 - s_1^2}, \quad \mathrm{R}'_0 = \frac{\mathrm{A}_1 - r_1^2 \mathrm{A}_0}{r_1^2 - s_1^2},$$

on voit qu'il est possible d'attribuer à A_0 et A_1 des valeurs finies du même ordre sans absurdité. R_0 et R'_0 deviendront

ainsi des quantités finies de l'ordre $\frac{1}{\rho^2}$. Mais l'expression générale de A_i devient par l'introduction de ces valeurs

$$\frac{r_i^{2i} - s_i^{2i}}{r_1^2 - s_1^2} A_1 - \frac{r_i^{2i} s_1^2 - s_i^{2i} r_1^2}{r_1^2 - s_1^2} A_0,$$

et il est évident que le premier terme étant de l'ordre ρ^{2i-2}, le second de l'ordre ρ^{2i}, la série des valeurs de A_i suit l'ordre de grandeurs admis par Cauchy à partir de A_2.

Les mêmes considérations étant applicables aux sommes B_i, il en résulte qu'il est également permis d'admettre l'hypothèse de Cauchy ou d'admettre que les coefficients a_1, a_2 sont du même ordre de grandeur, mais que a_3, a_4, ..., forment une série rapidement décroissante, dont le premier terme lui-même est très-petit.

Examinons maintenant s'il n'y a rien dans cette hypothèse d'incompatible avec les conditions d'isotropie. Si par le point O on mène une droite fixe quelconque et qu'on appelle ω l'angle de la direction du rayon r avec celle de cette droite, les conditions de l'isotropie sont, d'après Cauchy, que l'on ait

$$(4)\qquad \begin{cases} \dfrac{1}{2i+3} A_i = \Sigma m \,.\, r^{2i+3} f(r) \cos^{2i+2}\omega, \\ \dfrac{1}{2i+5} B_i = \Sigma m r^{2i+1} [r f'(r) - f(r)] \cos^{2i+4}\omega \end{cases}$$

(*Mémoire cité*, p. 32-35 et 185-186). De là une infinité d'équations de condition desquelles on peut se demander s'il est possible d'y satisfaire par une distribution convenable du nombre fini p de molécules actives. Mais on peut se dispenser de cette recherche difficile par une restriction qui résulte des considérations précédentes. Si l'on suppose que la longueur d'ondulation $l = \frac{\lambda}{n}$ dans le milieu m soit

excessivement petite, il peut être nécessaire de prendre dans la série (3) un grand nombre de termes, malgré le décroissement rapide des coefficients à partir de a_3, et aucune relation simple entre l'indice de réfraction et la longueur d'onde ne peut en être déduite. Mais dès que l sera suffisamment grand pour que la série soit réductible sans erreur sensible à ses deux premiers termes, on aura la relation simple

$$(5) \qquad \alpha_1 = a_1 n^2 + (2\pi)^2 a_2 \frac{n^4}{\lambda^2},$$

C'est à ce cas expressément que M. Christoffel restreint ses recherches, laissant à l'expérience le soin de déterminer quelle est cette limite inférieure des valeurs admissibles de l. Il fait voir qu'il suffit alors que les conditions (4) soient satisfaites pour $i = 0$ et $i = 1$, c'est-à-dire qu'on ait

$$\frac{1}{3}A_0 = \Sigma m r f(r) \cos^2\omega, \quad \frac{1}{5}A_1 = \Sigma m r^3 f(r) \cos^4\omega,$$

$$\frac{1}{5}B_0 = \Sigma m[r f'(r) - f(r)] \cos^4\omega, \quad \frac{1}{7}B_1 = \Sigma m r^3 [r f'(r) - f(r)] \cos^4\omega,$$

quelle que soit la direction de la droite à partir de laquelle on compte les angles ω. On conclut de là soixante conditions qui doivent être satisfaites indépendamment les unes des autres; et il est évidemment permis de considérer le nombre p des molécules actives comme assez grand pour que ces soixante conditions soient satisfaites en même temps que les relations qui lient $f(r)$ et $f'(r)$ avec les valeurs finies et du même ordre qu'on attribue à a_1 et a_2.

La seule limitation à laquelle on soit assujetti dans le choix des valeurs de a_1 et de a_2, c'est que l'équation

$$s^2 = a_1 k^2 + a_2 k^4,$$

do[illegible] s^2 une valeur positive et différente de zéro. Cett[illegible]ion est satisfaite d'elle-même dans la présente recherc[illegible], où l'on suppose très-grand $\sigma = s$, ainsi que la vitesse de propagation $\sqrt{\alpha_1}$ dans le milieu μ et où l'on détermine a_1 et a_2 en conséquence.

L'expérience montre que les plus grands indices de réfraction correspondent aux plus petites longueurs d'onde. Or on peut écrire l'équation (5) sous les deux formes

$$\frac{1}{n^2} = \frac{a_1}{\alpha_1} + 4\pi^2 \frac{a_2}{[illegible]} \frac{n^2}{\lambda^2},$$

$$1 = \frac{a_1}{\alpha} n [illegible] \frac{a_2}{\alpha_1} \frac{n^4}{\lambda_1},$$

dont la première fait voi[illegible] est négatif et la seconde que $\frac{a_1}{\alpha_1}$ est positif. On [illegible]c choisir deux quantités positives n_0 et λ_0 telles que $\frac{a_1}{\alpha_1} = \frac{2}{n_0^2}$, $4\pi^2 \frac{a_2}{\alpha_1} = -\frac{\lambda_0^2}{n_0^4}$, et à l'aide de ces grandeurs auxiliaires l'équation (5) se met sous la forme

$$(6) \qquad \left(\frac{n_0}{n}\right)^4 - 2\left(\frac{n_0}{n}\right)^2 + \left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2 = 0,$$

d'où l'on conclut pour la seule valeur admissible

$$(7) \qquad n = \frac{n_0\sqrt{2}}{\sqrt{1 + \frac{\lambda_0}{\lambda}} + \sqrt{1 - \frac{\lambda_0}{\lambda}}},$$

les radicaux étant pris positivement. On ne peut en effet attribuer le signe — à $\sqrt{1 + \frac{\lambda_0}{\lambda}}$ sans rendre n négatif, ce qui est inadmissible, et d'un autre côté si, en prenant ce

premier radical avec le signe +, on donnait le signe — au second, on obtiendrait pour n une valeur croissante avec λ, ce qui est contraire à l'expérience.

Il est bien entendu que cette formule est inapplicable au-dessous d'une certaine valeur de λ que l'expérience doit déterminer. Si l'on fait pour un moment abstraction de cette restriction essentielle, on peut donner des grandeurs n_0 et λ_0 des définitions physiques, indépendantes de leur relation avec les constantes de la théorie moléculaire. n_0 est en effet la valeur de n qui répond à $\lambda = \lambda_0$; mais λ_0 est la limite inférieure au-dessus de laquelle λ doit demeurer compris si l'on veut que n soit réel, c'est-à-dire qu'il y ait réfraction. Pour une valeur de λ inférieure à λ_0, il y a réflexion totale sous toutes les incidences. n_0 et λ_0 sont donc les éléments caractéristiques du rayon limite au delà duquel il n'y a plus de réfraction possible de μ à m.

Pour la plupart des substances dont on a étudié la dispersion, λ_0 est une quantité très-petite par rapport à la longueur d'ondulation des rayons visibles. La dissolution de phosphore dans le sulfure de carbone que MM. Dale et Gladstone ont étudiée (*) fait seule exception. La valeur de λ_0 qui s'y rapporte est supérieure à la valeur de λ que M. Esselbach a déterminée pour la raie R du spectre ultraviolet (**).

On voit enfin que $\frac{n_0}{\sqrt{2}}$ est une limite au-dessous de laquelle ne peuvent descendre les valeurs de n_0 quelque grand que soit λ. Le spectre visible ou invisible d'une substance quelconque est donc limité des deux parts par les rayons dont les déviations répondent aux indices n_0 et $n_0\sqrt{2}$. La constante n_0 détermine les valeurs de ces deux déviations; la constante λ_0 détermine la limite au-dessous de laquelle il n'y

(*) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII, p. 125.
(**) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIX, p. 121.

a plu[illegible]raction et la distribution des divers rayons réfractés. [illegible] première est caractéristique du pouvoir réfringent, la seconde du pouvoir dispersif.

Les tableaux suivants contiennent les résultats de la comparaison que M. Christoffel a faite de sa formule avec les expériences du petit nombre d'observateurs qui se sont occupés de mesurer la dispersion des substances transparentes. Les valeurs adoptées pour les longueurs d'ondulation sont les moyennes des deux séries de déterminations de Fraunhofer, savoir en prenant le millième de millimètre pour unité.

B	C	D	E	F	G	H
0,6878	0,6562	0,5888	0[illegible]	0,4848	0,4293	0,3944

Le quatrième chiffre de ces [illegible] nombres étant incertain on a dû réduire à quatre [illegible]s la partie décimale des indices de réfraction. On s'est [illegible]vi des indices correspondants aux raies B et G pour calc[illegible]er les constantes n_0 et λ_0.

Éther sulfurique (Dale *et* Gladstone).

$$\frac{n_0}{\sqrt{2}} = 1,3482 \qquad n_0 = 1,9068 \qquad \lambda_0 = 0,1306$$

	B	C	D	E	F	G	H
Indice observé.	1,3545	1,3554	1,3566	1,3590	1,3606	1,3646	1,36[illegible]
Indice calculé..		1,3551	1,3568	1,3590	1,3610		1,36[illegible]
Différence..		+ 3	− 2	0	− 4		+ [illegible]

Essence de lavande (Baden Powell).

$$\frac{n_0}{\sqrt{2}} = 1,4607 \qquad n_0 = 2,0658 \qquad \lambda_0 = 0,1772$$

	B	C	D	E	F	G	H
Indice observé.	1,4732	1,4746	1,4784	1,4829	1,4868	1,4944	1,50[illegible]
Indice calculé.		1,4745	1,4779	1,4825	1,4866		1,50[illegible]
Différence..		+ 1	+ 4	+ 4	+ 2		− [illegible]

Flint jaune de Guinand (Dutirou).

$$\frac{n_0}{\sqrt{2}} = 1,7489 \qquad n_0 = 2,4733 \qquad \lambda_0 = 0,2077$$

Indice observé.	1,7697	1,7718	1,7777	1,7852	1,7924	1,8062	1,8186
Indice calculé.		1,7718	1,7778	1,7855	1,7927		
Différence..		0	− 1	− 3	− 3		+ 2

Hydrate de phényle (Dale *et* Gladstone).

$$\frac{n_0}{\sqrt{2}} = 1,5220 \qquad n_0 = 2,1525 \qquad \lambda_0 = 0,2156$$

Indice observé.	1,5416	1,5433	1,5488	1,5564	1,5639	1,5763	1,5886
Indice calculé..		1,5436	1,5492	1,5566	1,5634		1,5880
Différence..		− 3	− 4	− 2	+ 5		+ 6

Sulfure de carbone (Dale *et* Gladstone).

$$\frac{n_0}{\sqrt{2}} = 1,5854 \qquad n_0 = 2,2422 \qquad \lambda_0 = 0,2741$$

Indice observé.	1,6177	1,6209	1,6303	1,6434	1,6554	1,6799	1,7035
Indice calculé..		1,6212	1,6307	1,6437	1,6559		
Différence..		− 3	− 4	− 3	− 5		+ 7

Dissolution de phosphore dans le sulfure de carbone (Dale *et* Gladstone).

$$\frac{n_0}{\sqrt{2}} = 1,8812 \qquad n_0 = 2,6604 \qquad \lambda_0 = 0,3035$$

Indice observé.	1,9314		1,9527	1,9744	1,9941	2,0361	2,0746
Indice calculé..		1,9369	1,9523	1,6737	1,9942		2,0783
Différence..			+ 4	+ 7	− 1		− 37

En supposant que les indices de réfraction puissent être affectés d'une erreur égale à une unité du dernier ordre et les longueurs d'onde d'une erreur égale à deux unités, M. Christoffel a calculé, pour le sulfure de carbone, quelles étaient les limites des différences admissibles entre les observations et la formule (7), si on supposait cette formule absolument exacte. Il a ainsi obtenu la série

C	D	E	F	H
3	4	5	6	10

qui est tout à fait compatible avec les nombres rapportés au tableau. Il n'a pas fait de calculs semblables pour les autres milieux, les différences de la formule (7) et des observations étant négligeables pour tous ces milieux, sauf le dernier. Dans le cas de la dissolution de phosphore dans le sulfure de carbone, une énorme différence s'observe pour l'indice relatif à la raie H, mais il est possible qu'elle tienne à une erreur d'observation, le spectre d'un milieu très-dispersif étant peut-être trop peu intense vers l'extrémité violette pour permettre de bonnes observations.

Les considérations qui précèdent ne sont pas immédiatement applicables à la dispersion des milieux biréfringents. Cependant il est assez naturel d'examiner si la formule (7) ne conviendrait pas à représenter la dispersion dans le cas où la réfraction s'opère suivant la loi de Descartes. Les tableaux suivants montreront que l'accord est assez satisfaisant :

MILIEUX A DOUBLE RÉFRACTION CIRCULAIRE.

Essence de lavande (Baden Powell).

$$\frac{n_0}{\sqrt{2}} = 1,4525 \qquad n_0 = 2,0541 \qquad \lambda_0 = 0,1796$$

Raies.	B	C	D	E	F	G	H
Indice observé.	1,4641	1,4658	1,4660(*)	1,4728	1,4760	1,4837	1,4930?
Indice calculé.		1,4653	1,4685	1,4727	1,4766		1,4900
Différence..		+ 0	— 25	— 1	— 6		+ 30

Essence de térébenthine (Fraunhofer).

$$\frac{n_0}{\sqrt{2}} = 1,4599 \qquad n_0 = 2,0647 \qquad \lambda_0 = 0,1634$$

Indice observé.	1,4705	1,4715	1,4744	1,4784	1,4817	1,4882	1,4939
Indice calculé..		1,4716	1,4745	1,4783	1,4818		1,4938
Différence. .		— 1	— 1	+ 1	— 1		+ 1

MILIEUX BIRÉFRINGENTS A UN AXE.

Quartz : réfraction ordinaire (Esselbach) (**).

$$\frac{n_0}{\sqrt{2}} = 1,5348 \qquad n_0 = 2,1706 \qquad \lambda_0 = 0,1336$$

Raies.	B	C	D	E	F	G	H
Long. d'onde..	0,6474	0,6564	0,5886	0,5260	0,4845	0,4287	0,3929
Indice observé.	1,5414	1,5424	1,5446	1,5476	1,5500	1,5546	1,5586
Indice calculé..	1,5422	1,5430	1,5450		1,5500	1,5543	1,5583
Différence. .	— 8	— 6	— 4		0	+ 3	+ 3

(*) Observation fausse très-probablement.

(**) Les indices rapportés dans ce tableau sont ceux des sept raies de Fraunhofer et des sept raies principales du spectre ultra-violet. M. Esselbach ayant déterminé les longueurs d'onde correspondantes, ce sont ces longueurs elles-mêmes que M. Christoffel a introduites dans ses calculs. Elles ne sont pas tout à fait égales aux longueurs données par Fraunhofer pour la partie visible du spectre. Les constantes n_0 et λ_0 ont été déterminées au moyen des indices relatifs aux raies E et M.

Raies.	L	M	N	O	P	Q	R
Long. d'onde..	0,3791	0,3657	0,3498	0,3360	0,3290	0,3232	0,3091
Indice observé.	1,5605	1,5621	1,5646	1,5674	1,5690	1,5702	1,5737
Indice calculé..	1,5601		1,5648	1,5675	1,5690	1,5704	1,5740
Différence. .	+ 4		— 2	— 1	0	— 2	— 3

Spath : rayon ordinaire (Rüdberg).

$$\frac{n_0}{\sqrt{2}} = 1,6394 \qquad n_0 = 2,3185 \qquad \lambda_0 = 0,1748$$

Raies.	B	C	D	E	F	G	H
Indice observé.	1,6531	1,6545	1,6585	1,6636	1,6680	1,6762	1,6833
Indice calculé..		1,6545	1,6583	1,6632	1,6677		1,6836
Différence. .		0	+ 2	+ 4	+ 3		— 3

Spath : rayon extraordinaire (Rüdberg).

$$\frac{n_0}{\sqrt{2}} = 1,6394 \qquad n_0 = 2,0893 \qquad \lambda_0 = 0,1281$$

Indice observé.	1,4839	1,4845	1,4864	1,4887	1,4907	1,4945	1,4978
Indice calculé..		1,4845	1,4863	1,4886	1,4906		1,4978
Différence. .		0	+ 1	+ 1	+ 1		0

MILIEUX BIRÉFRINGENTS A DEUX AXES (Rüdberg).

Arragonite : plus grand indice.

$$\frac{n_0}{\sqrt{2}} = 1,6672 \qquad n_0 = 2,3578 \qquad \lambda_0 = 0,1717$$

Raies.	B	C	D	E	F	G	H
Indice observé.	1,6806	1,6820	1,6859	1,6908	1,6952	1,7032	1,7101
Indice calculé..		1,6820	1,6857	1,6906	1,6950		1,7105
Différence. .		0	+ 2	+ 2	+ 2		— 4

Arragonite : indice moyen.

$$\frac{n_0}{\sqrt{2}} = 1,6632 \qquad n_0 = 2,3521 \qquad \lambda_0 = 0,1701$$

Indice observé.	1,6763	1,6778	1,6816	1,6863	1,6905	1,6984	1,7051
Indice calculé..		1,6776	1,6814	1,6860	1,6903		1,7055
Différence. .		+ 2	+ 2	+ 3	+ 2		— 4

Arragonite : plus petit indice.

$$\frac{n_0}{\sqrt{2}} = 1,5207 \qquad n_0 = 2,1506 \qquad \lambda_0 = 0,1303$$

Indice observé.	1,5275	1,5282	1,5301	1,5326	1,5348	1,5388	1,5423
Indice calculé..		1,5282	1,5301	1,5325	1,5347		1,5424
Différence. .		0	0	+ 1	+ 1		— 1

Topaze : plus grand indice.

$$\frac{n_0}{\sqrt{2}} = 1,6098 \qquad n_0 = 2,2766 \qquad \lambda_0 = 0,1369$$

Indice observé.	1,6179	1,6188	1,6211	1,6241	1,6265	1,6312	1,6351
Indice calculé..		1,6187	1,6209	1,6238	1,6264		1,6354
Différence. .		+ 1	+ 2	+ 3	+ 1		— 3

Topaze : indice moyen.

$$\frac{n_0}{\sqrt{2}} = 1,6025 \qquad n_0 = 2,2662 \qquad \lambda_0 = 0,1364$$

Indice observé.	1;6105	1,6114	1,6137	1,6167	1,6191	1,6237	1,6275
Indice calculé..		1,6113	1,6135	1,6163	1,6189		1,6278
Différence. .		+ 1	+ 2	+ 4	+ 2		— 3

Topaze : plus petit indice.

$$\frac{n_0}{\sqrt{2}} = 1,6004 \qquad n_0 = 2,2633 \qquad \lambda_0 = 0,1364$$

Indice observé.	1,6084	1,6094	1,6116	1,6145	1,6170	1,6215	1,6254
Indice calculé..		1,6092	1,6114	1,6143	1,6168		1,6257
Différence. .		+ 2	+ 2	+ 2	+ 2		— 3

MÉMOIRE SUR LES DEMI-LENTILLES D'INTERFÉRENCES;

PAR M. BILLET,
Professeur de Physique à la Faculté des Sciences de Dijon.

But de ce travail. — L'expérience d'Young a une telle importance, qu'un accueil favorable semble assuré d'avance aux améliorations qu'on peut y introduire. Un de ces perfectionnements présenté par nous à l'Institut en 1855 a été décrit sommairement au § 35 de notre *Traité d'Optique physique* et approprié à diverses expériences aux §§ 385 et 476. Mais quoiqu'une pratique déjà longue nous en ait confirmé tous les avantages, nous craignons qu'il n'ait passé inaperçu des physiciens et des constructeurs, sans doute pour cause d'insuffisance dans les développements auxquels nous avons cru pouvoir nous borner alors. Nous estimons donc qu'il n'est pas inutile d'y revenir aujourd'hui, et nous le ferons en accompagnant la description des appareils et des principales expériences d'assez de détails pour que chacun puisse ou construire les uns ou répéter les autres. Nous terminerons ce travail par le calcul des principales particularités propres à ce nouveau mode de production des franges.

Progrès successifs dans la production des franges. — Dans le principe, c'était en recourant à deux points lumineux secondaires et en utilisant la puissance de dérivation que leur accorde le principe d'Huyghens qu'on obtenait les rayons interférents : rayons faibles qui n'aboutissent à des franges visibles que si l'on emploie une lumière très-vive.

Les fentes. — Premier avantage. Le phénomène prit de l'énergie et s'améliora à ce point de vue, quand aux deux points furent substituées deux fentes étroites parallèles, que

nous supposerons verticales. Groupons en effet leurs points en systèmes binaires horizontaux : chacun d'eux fournit, ainsi que deux points isolés, des franges qui s'étendent au-dessus et au-dessous de leur plan horizontal ; or il arrive que, quoique toutes ces franges ne se superposent pas mathématiquement, et que par leur concours les minima reçoivent un peu de lumière, cependant, dans les circonstances usuelles, elles se résument en une série résultante unique beaucoup plus apparente.

Deuxième avantage. Un autre avantage est acquis à l'emploi des fentes, à savoir de pouvoir provoquer, par l'interposition de lames très-minces, le déplacement d'une partie seulement de ces franges, tout en gardant comme témoins, pour apprécier ce résultat, les parties des franges sur lesquelles la lame mince n'a rien produit.

Quand on prend deux fentes pour produire les rayons secondaires, il convient que le luminaire soit une ligne lumineuse parallèle aux fentes. Cette ligne peut être l'image du trait solaire fournie par une petite lentille cylindrique convenablement orientée. Mais les résultats sont aussi avantageux quand on se borne à mettre sur le trajet des rayons une simple fente suffisamment étroite.

Qu'on ait recourt à une fente ou à une lentille cylindrique, l'expérience se complique un peu, puisqu'il faut lui donner une certaine orientation. On y pourvoit en dotant la pièce qui la porte d'un mouvement lent.

Lentille près des fentes. — En mettant près des fentes, en deçà ou au delà, une lentille convergente d'un grand foyer, et recourant à une ligne lumineuse suffisamment éloignée, on rabat au foyer conjugué les rayons directs transmis par les fentes, et là, mais là seulement, on obtient des franges énergiques dues, la centrale à ces rayons directs eux-mêmes, et les latérales à des rayons dérivés extrêmement loins des rayons directs.

Ailleurs qu'au foyer conjugué on ne cesse pas d'avoir

des franges, mais elles ne sont plus dues aux rayons que la dérivation naturelle amènerait en ces lieux. L'emploi de la lentille change l'angle de dérivation et par conséquent l'intensité des rayons interférents, de telle sorte qu'en un lieu donné les franges obtenues soient dues aux rayons que la dérivation naturelle porterait, sans la lentille, à la position focale conjuguée. Il en résulte qu'on peut réaliser avec de courtes distances les franges qu'on n'obtiendrait que très-loin sans cet artifice. On peut même obtenir ainsi des franges directement irréalisables, engendrées qu'elles sont par des rayons dérivés divergents et ne se rencontrant que virtuellement.

L'angle de dérivation θ comprend deux parties α, β, l'une antérieure aux fentes et l'autre postérieure (*Pl. V*, *fig.* 1). Si l'on veut annihiler la première seule, il faut mettre la lentille en avant, à une distance de la ligne lumineuse égale à sa distance focale principale.

Qu'on détruise par l'emploi d'une seule lentille antérieure ou postérieure, ou par l'emploi de deux dont l'une est alors antérieure et l'autre postérieure, la dérivation affaiblissante, on obtient ainsi des franges très-vives dont l'observation comporte d'assez forts grossissements pour que nous ayons pu les voir encore avec des fentes distantes de plus de 60 millimètres.

Les miroirs. — *Le biprisme.* — Même quand par l'emploi d'une lentille on parvient à former la frange centrale avec des rayons directs, les autres le sont toujours par des rayons dérivés et la production de ce phénomène fondamental se complique de diffraction. C'est pour se soustraire à cet inconvénient que Fresnel a imaginé ses miroirs avec lesquels toutes les franges proviennent de rayons régulièrement réfléchis, tout comme le biprisme décrit par M. Pouillet les donne par des rayons régulièrement réfractés. Mais les miroirs, qu'ils soient assemblés sous un angle habituellement très-obtus ou qu'ils soient parallèles, et le

bip[illegible]ie donnent ou ne peuvent guère donner, pour cen[illegible]manation des rayons interférents, que des foyers virt[illegible] qui rend difficiles et même impossibles bien des e[illegible]nces.

L[illegible]i-lentilles. — Les demi-lentilles, tout en mettan[illegible]ent en jeu des rayons directs énergiques, ce qui assı[illegible] franges une grande vivacité et rend possible leur [illegible]ction, ont l'avantage de les faire passer par deux foyers [illegible]ls parfaitement accessibles, circonstance éminemment favorable aux expériences si nombreuses où l'on veut soumettre à quelq[illegible]ıction spéciale, à quelque interposition de corps diaph[illegible] l'un seulement des deux faisceaux interférents.

Applications antérieures, à [illegible]éliomètre, au stéréoscope, à la stadia. — Avant d'être a[illegible]iquées à la production des franges d'interférence, les dem[illegible]lentilles avaient déjà reçu plusieurs applications. Ain[illegible]llond imagina de couper en deux un objectif et d'en appliquer les deux moitiés à la construction de l'héliomètre de Bouguer. Plus récemment Wheatstone et Brewster, chacun de leur côté, recoururent aux deux moitiés d'une lentille convergente pour opérer la réunion stéréoscopique de deux images. Enfin tout dernièrement l'amiral Lugeol en a fait le point de départ d'un appareil qui, à l'instar d'une lunette de Rochon ou d'une stadia de Porro, mesure les distances dans les opérations de l'arpentage et de la géodésie, dispensant de l'emploi pénible de la chaîne.

Dans le stéréoscope à demi-lentilles, les deux verres sont immobiles; dans les deux autres appareils, ils glissent l'un contre l'autre le long de leur surface de séparation de telle sorte que la ligne C′ C″ (*fig.* 2) des centres optiques disjoints reste parallèle à cette surface. Nous leur donnons aussi un mouvement relatif, mais il a lieu (*fig.* 3) transversalement à la direction précédente. Quand les deux centres optiques [illegible]nt graduellement de la coïncidence à des écarts crois-

sants, la ligne C′C″ qui les joint devient normale aux deux surfaces de séparation.

Les deux faisceaux actifs fournis par les deux verres seront accompagnés d'un troisième faisceau direct transmis par l'intervalle rectangulaire compris entre eux. Quoique en général cet éclairement étranger ne nuise pas, on peut l'éliminer en collant sur les faces internes les deux lèvres d'un petit papier noir plié.

Fabrication et installation des demi-lentilles. — Nos demi-lentilles sont sphériques (*fig.* 4) ou cylindriques (*fig.* 5) : nous improvisons les premières au diamant, qui a l'avantage de n'amener aucune perte de matière; les dernières, coupées par M. Beyerlé, puis polies intérieurement, ont subi une faible perte qui n'excède pas $0^{mm},5$.

Qu'elles soient sphériques ou cylindriques, il faut les doter de deux mouvements : l'un de translation, pour accroître ou diminuer et l'écart C′C″ des centres optiques et par suite celui des deux images réelles par lesquelles passent les rayons interférents; l'autre de rotation, qui permet, avec les sphériques, de rendre horizontale la ligne formée par les deux points images, et avec les cylindriques d'amener au parallélisme les lignes lumineuses qui forment alors les images.

Leurs deux mouvements. — On atteint ce but en les enchâssant dans des pièces métalliques armées d'appendices par lesquels elles s'adaptent à une plaque plus grande : pour l'une, l'appendice est une plaque à deux biseaux qui, reçue par une coulisse et dominée par une vis dont elle porte l'écrou, peut avancer ou reculer; pour l'autre, c'est un axe de rotation reçu par la grande plaque et autour duquel les actions antagonistes d'une vis et d'un ressort produisent les deux basculements inverses.

Vérification de l'utilité et des effets de ces deux mouvements. — Rien de plus facile que d'apprécier expérimenta-

lement l'utilité et les effets de ces deux mouvements. On organise, ainsi que nous le décrirons plus loin, une expérience où les franges se projettent sur un tableau porteur de traits verticaux équidistants. La rotation de la première vis resserre ou élargit les franges ; sous l'action de la deuxième on voit, surtout pour les demi-cylindriques auxquelles ce basculement est bien plus nécessaire, les franges s'incliner et s'altérer au point de disparaître entièrement. Quand, avec les demi-cylindriques, on les tient, on les porte au maximum de beauté en changeant, par le mouvement micrométrique qui lui est adapté, l'orientation de la fente.

Conseils pour réussir vite avec les demi-cylindriques. — Dès qu'une expérience est un peu compliquée, il convient de la réaliser d'abord avec les demi-lentilles sphériques et un point lumineux primaire. Quand on a réglé ainsi le dispositif des principales pièces, on remplace le point lumineux par une ligne lumineuse, et même si on veut accroître encore la vivacité du phénomène, les demi-sphériques par un système de demi-cylindriques ayant même foyer principal.

Indication des principaux cas où les demi-lentilles sont préférables. — Ainsi montées, les demi-lentilles se prêtent commodément à une foule d'expériences soit qualificatives, soit quantitatives. Veut-on, par exemple, étudier la perte de $\frac{\lambda}{2}$ due aux réflexions d'un rayon venant heurter un milieu plus réfringent que celui où il se meut, on fera tomber les deux points lumineux ou mieux les deux lignes lumineuses sur la surface interne d'un prisme, de manière que l'un des faisceaux tombe là où l'on aura déposé une goutte d'un liquide plus réfringent que la matière du prisme. Pour égaliser les intensités, on pourra déposer deux gouttes de liquides différents dont les indices aient avec celui du verre, l'un en plus, l'autre en moins, la même différence. En ac-

croissant l'incidence, on atteindra pour l'un des faisceaux la réflexion totale, et l'on pourra étudier les changements de phase propres à ces sortes de réflexions.

L'étude de l'interférence des rayons polarisés se fera avec deux petits fragments d'une tourmaline parallèle qu'on placera là précisément où chaque faisceau se résume soit en un point, soit en une ligne. S'agit-il de l'interférence des rayons polarisés circulairement, elliptiquement, on communiquera au trait solaire l'état de polarisation rectiligne, et on placera, en ces points d'étranglement, des micas quart d'onde convenablement orientés, comme on le voit dans la *fig.* 231 de notre *Traité*. Si ces fragments de tourmaline, ces micas quart d'onde, ont trois côtés contigus de l'octogone régulier et l'un de ces côtés orienté dans la section principale, les expériences marchent avec une extrême facilité.

Un cas où les miroirs semblent garder un grand avantage. — L'emploi des miroirs a cela de particulier que, si on les dispose sous l'incidence brewstérienne, ils polarisent les deux faisceaux, dispensant ainsi d'un polariscope spécial et se prêtant même à certaines expériences curieuses si les miroirs étaient de nature différente, l'un métallique et l'autre vitreux par exemple. Si pour ces motifs on était tenté de les considérer comme le moyen par excellence de production des franges et de leur maintenir la préférence dont ils ont joui jusqu'à présent, nous objecterions que sous l'angle de polarisation leur réflexion est faible et que leurs franges perdent cet éclat que leur communique le choix habituel des incidences rasantes, éclat tellement avantageux qu'avec les demi-lentilles même sphériques on peut presque toujours se dispenser de parfaire l'obscurité, les expériences ne recevant aucune atteinte d'un jour qui suffise aux lectures du micromètre. Nous objecterions surtout que donner la polarisation rectiligne sans pouvoir aller jusqu'à la circulaire et l'elliptique, est un bien mince

avantage. Or les micas, capables d'opérer une telle transformation sur les rayons polarisés par les miroirs, devraient être si larges et seraient si difficiles à placer qu'on n'a jamais songé à réaliser avec les miroirs de telles expériences.

Les demi-lentilles n'ont pas à regretter le mouvement de translation donné à l'un des miroirs. — On sait que MM. Fizeau et Foucault ont été amenés, dans leurs mémorables expériences sur l'interférence des rayons affectés d'un long retard, à dominer l'un des miroirs par une vis normale qui le pousse ou le tire de manière à introduire entre eux une saillie plus ou moins prononcée, dont l'effet est de chasser hors du champ commun la frange centrale et de n'y laisser que des franges d'un rang élevé. L'introduction de tel retard qu'il plaît est si facile avec les demi-lentilles (surtout quand, au lieu de mettre en coïncidence avec l'un des foyers réels une lame empruntée à un jeu de lames parallèles d'épaisseurs diverses, on y place un compensateur capable de donner avec continuité et à partir de zéro toutes les épaisseurs imaginables) qu'on ne saurait voir là un motif de préférence pour les miroirs, surtout si l'on songe que le calcul exact des effets dus à l'interposition d'une lame donnée, sur le trajet d'un des faisceaux fournis par les demi-lentilles, est autrement simple que celui du recul d'un des miroirs. D'ailleurs nous n'avons jamais éprouvé de difficultés pour réussir avec les demi-lentilles, même avec projection, les spectres cannelés des physiciens précités.

Il y a plus : il nous semble que les demi-lentilles pourraient offrir à ces expériences une certaine perfection. On sait en effet qu'il importe grandement d'avoir deux images très-voisines et une très-faible divergence entre les rayons interférents. Or, si (*fig.* 6) l'on renonce à mettre la lame retardatrice en P' et que, la prenant plus large, on l'applique contre l'une des demi-lentilles, soit en avant comme S, soit en arrière comme S', on comprendra que si l'on rapproche alors jusqu'à la coïncidence les centres optiques C', C'', les

images P′, P″ se mettront l'une en avant de l'autre, ce qui dissiperait toute divergence dans la direction de la ligne P′ P″ sur laquelle devrait alors se placer la fente étroite qui précède le prisme élaborateur dans l'expérience de MM. Fizeau et Foucault. Il est juste cependant de remarquer que si, en coupant la lentille, il y a eu perte de matière, les rayons manqueront dans la ligne d'occultation P′ P″; mais même alors on peut rapprocher assez les images P′, P″ pour n'avoir qu'une très-faible divergence.

Nous devons signaler une dernière étude qui s'accommode très-bien des demi-lentilles. Il s'agit de celle de ces verres parallèles mis obliquement par M. Fizeau sur le trajet des rayons interférents pour en rapprocher les centres d'émanation. En les mettant dans les cônes convergents dus à l'action des demi-lentilles un peu en avant des points de concours P′, P″ (*fig.* 7), on peut venir mesurer avec le micromètre la nouvelle distance des foyers rapprochés et voir si elle cadre avec la nouvelle largeur des franges; nous prévenons seulement que, pour les retrouver après l'interposition des verres, il faut, pour peu qu'ils soient épais, les faire tourner par un moyen micrométrique.

Après cette appréciation générale des avantages que semblent offrir les demi-lentilles, il est temps de les voir à l'œuvre et d'aborder pour cela la description détaillée d'un certain nombre d'expériences.

MESURE DES LONGUEURS D'ONDULATION λ PAR LES DEMI-LENTILLES (*fig.* 8).

Je mets au porte-lumière une lentille d'un foyer très-court qui fournit le point lumineux P, et au delà, à 1510 millimètres, un système de demi-lentilles sphériques pour lesquelles $F = 470$ millimètres. Elles donnent, 742 millimètres plus loin, deux foyers réels dont les rayons divergents ne tardent pas à se superposer. A 1135 millimètres

des d[illegible] lles, et par conséquent à 393 millimètres de [illegible] le champ commun aux deux faisceaux, j'ins[illegible] mètre de Fresnel armé et de son fil et d'abord [illegible] rouge.

Me[illegible] [illegible] *λ d'un verre rouge.* — J'obtiens des franges [illegible] formule $\lambda = l\frac{b}{d}$, dans laquelle l est la largeur d'un [illegible] nge, b l'écart P′P″ des points lumineux et d leur distance au fil du micromètre. Il s'agit de mesurer ces trois quantités.

La course du micromètre a été d[illegible] $1^{mm},015$ pour 10 franges, d'où $l = 0{,}1015$.

Pour mesurer b et d, j'amène le micromètre à pointer sur les deux points lumineux, et comme il est installé sur la règle divisée du banc de [illegible] action, son déplacement donnera d. Or il était d'abord à la division 1121 millimètres, il arrive à 728; on a donc

$$d = 393.$$

Les deux images P′, P″ apparaissent comme deux petits disques brillants dont le diamètre peut s'abaisser au-dessous de $0^{mm},1$ si on réduit par un diaphragme, à 10 millimètres, l'étendue des demi-lentilles. Rien de plus aisé que d'amener le fil à bissecter tour à tour les deux disques. De l'une à l'autre de ces bissections la course a été $2^{mm},45$; on a donc

$$b = 2^{mm},45.$$

On en déduit

$$\lambda = \frac{0{,}1015 \cdot 2{,}45}{393} = 0^{mm},000\,633.$$

Par la méthode du réseau, le même verre rouge donne 0,000 634.

Avec les miroirs, ni b ni d ne se trouvent aussi simple-[illegible]nt. Pour b, c'est une nouvelle expérience à disposer, ex-

périence longue, même quand on substitue à la petite ouverture circulaire de Fresnel le petit disque circulaire opaque qui a l'avantage de fournir à toute distance ses deux centres brillants.

Mesure du λ moyen qui convient à la lumière blanche. — En thèse générale, il convient dans chaque expérience de déterminer le λ du blanc. Il est clair que si l'échelle des couleurs établie par Newton dans ses travaux sur les anneaux colorés, dominait aussi impérieusement qu'on l'a prétendu les nombreux phénomènes où l'interférence sépare les couleurs et les réassocie en couleurs composées, ce λ moyen du blanc serait invariable et pourrait être demandé une fois pour toutes à l'un de ces phénomènes ; mais tel n'est pas le cas, et il est des phénomènes où l'association des couleurs simples cesse d'être conforme au phénomène type des anneaux des lames minces.

J'ôte le verre rouge et je trouve pour l'épaisseur de 8 franges $0^{mm},74$; j'en conclus $l = 0^{mm},0925$.

Pour atteindre les points lumineux blancs, le micromètre doit aller un peu plus loin que pour les points rouges. La différence s'élève à $4^{mm},5$. Je trouve ainsi pour son déplacement $d = 397,5$. Je trouve enfin $b = 2^{mm},435$. Donc on a

$$\lambda = \frac{0,0925 \, . \, 2,435}{397,5} = 0^{mm},000\,567.$$

La coloration des franges qui n'a pas permis d'en prendre plus de 8, rend un peu indécis le point où il faut placer le fil pour effectuer la mesure de l.

Longueurs d'ondes de diverses couleurs élémentaires (*fig.* 9). — La lentille de court foyer ($F = 5^{mm}$), qui donne le point lumineux P, au lieu d'être mise au porte-lumière sur le trajet du faisceau direct de lumière blanche, est placée dans une région déterminée d'un spectre fourni par un prisme de 60°. La lentille est assez étroite (6 millimètres)

verre et immobile. Ces mesures sont en général moins exactes, le mouvement du fil assurant au pointé une précision très-grande, mais on y avait trouvé l'avantage de pouvoir coller ce verre divisé sur le verre postérieur de la caisse de manière à bien éviter le chemin mixte.

PROJECTION DES FRANGES DES DEMI-LENTILLES.

En traversant les demi-lentilles, les rayons n'éprouvent qu'une faible diminution et restent comparables en énergie à ceux que donnent les miroirs sous les incidences rasantes. On doit donc s'attendre à voir réussir avec elles les projections.

Dans l'expérience ci-jointe (*fig.* 11), une fente étroite, de $0^{mm},5$ de large, et qu'on doit tourner lentement jusqu'à ce que le phénomène cesse de s'améliorer, livre le trait solaire à des demi-lentilles sphériques dont le foyer principal est 435 millimètres. Les franges, petites, sont reçues sur une lentille projetante spéciale, délimitée par deux surfaces cylindriques dont les axes croisés sont, vertical pour l'une et horizontal pour l'autre. On les réobtient, sur un écran convenablement placé, très-amplifiées (elles avaient près de 8 millimètres de largeur) et très-vives, tellement vives qu'on peut mettre un verre rouge devant la fente sans qu'elles cessent d'être visibles de loin.

Supériorité de la fente. — En remplaçant la fente par une lentille cylindrique ou même par une sphérique à court foyer, les franges ne deviennent pas invisibles, mais elles sont moins belles. La fente est donc ce qu'il y a de mieux pour les projections. On doit la préférer encore dans les expériences à l'œil nu où l'on n'a à craindre que l'excès de lumière. Elle se prête en effet à l'amoindrissement indéfini du trait solaire qu'on amène aisément au point où la lumière des franges cesse de blesser l'œil. Il est curieux que les faisceaux fournis par des fentes très-étroites

éprouvent un épanouissement par diffraction qui leur fait couvrir une très-large partie des demi-lentilles.

Les demi-lentilles cylindriques peuvent mieux faire encore dans les projections, mais nous ne trouvons pas dans nos papiers d'expérience comparative à citer pour préciser leur supériorité.

TRANSPORT DES FRANGES PRODUITES PAR LES DEMI-LENTILLES.

Le transport de nos franges peut s'observer et à la loupe et par projection. Nous recommanderons surtout cette dernière manière de le produire.

Transport avec une lame mince. — Je prends un mica de $0^{mm},008$ d'épaisseur et ayant pour équivalent optique $0,008 \times 1,6 = 0^{mm},0128$, ce qui promet près de 9 franges pour le transport, d'après la formule

$$\mu\lambda = (n - 1)c.$$

Je l'applique sur une partie d'une des deux lignes lumineuses qui forment les images de la fente, et, si les points sont assez écartés et les franges assez fines pour que le tableau suffise à cette double projection, j'obtiens à la fois et les franges normales et les transportées.

Transport avec un prisme aigu. — Au lieu d'une lame mince qui n'agit que sur une des lignes lumineuses, j'applique sur les deux lignes un prisme très-aigu $\begin{pmatrix} \alpha = 55'53'' \\ n = 1,488 \end{pmatrix}$. Les deux faisceaux interférents le traversent, mais en des régions dont l'épaisseur n'est pas la même. On doit donc s'attendre à obtenir et on obtient en effet un transport dû à la différence des épaisseurs.

Contraste inattendu. — En écartant davantage les demi-lentilles et par suite les images P′, P″, les deux faisceaux traversant des régions du prisme aigu plus éloignées subiront un retard différentiel plus grand, et l'on doit s'attendre

à voir croître le transport. C'est ce qui arrive en effet si l'on exprime le transport en franges. Mais il est curieux que le contraire ait lieu quand on l'exprime linéairement et d'une manière absolue. C'est ce qu'établissent les expériences suivantes faites avec le verre rouge.

DISTANCES des deux points lumineux.	LARGEUR d'une frange.	TRANSPORT		
		en millimètres.	en franges μ.	calculé.
mm 1,325	mm 0,194	3,62	$\mu = 18,7$	$\mu = 17$
2,805	0,090	2,84	$\mu = 31,5$	$\mu = 35$

L'emploi de la lentille bicylindrique ne pouvant que jeter des doutes et autoriser des objections sur des expériences de précision, il va sans dire que ce n'est plus par projection, mais à l'œil armé du micromètre de Fresnel que ces mesures ont été prises.

Le contraste justifié. — On peut montrer que ce contraste est naturel et tient aux conditions mêmes de l'expérience, en procédant au calcul du nombre de franges qui doit exprimer le transport dans les deux cas. En effet, l'angle du prisme vaut en secondes 3353″. On aura donc, pour le retard différentiel dans la première expérience,

$$1,325 \times \frac{3353}{206000} = 0^{\text{mm}},02157,$$

ce qui donne l'équivalent optique

$$0,02157 \times 1,488 = 0,03209$$

et enfin, par la formule $\mu\lambda = (n - 1)\, e$,

$$\mu = \frac{0,03209 - 0,02157}{0,000633} = 17 \text{ au lieu de } 18,7.$$

Dans la seconde expérience on aura de même

Retard différentiel.......... $2,805 \dfrac{3353}{206000} = 0^{mm},045656$

Équiv. optique *ne* de ce retard. $0,045656 \times 1,488 = 0^{mm},067935$

d'où

$$\mu = \frac{ne - e}{\lambda} = \frac{0,067935 - 0,045656}{0,000633} = 35,2 \text{ au lieu de } 31,5.$$

Si ces expériences, dont je ne soupçonnais pas, en les faisant, tout l'intérêt, étaient reprises avec plus de soin, si surtout nous appliquions à la détermination des constantes du prisme α et n, détermination très-délicate quand les prismes sont aussi aigus, des méthodes moins grossières que celle qui repose sur l'emploi d'un goniomètre n'atteignant que la minute, nul doute que nous ne parvenions à mieux mettre d'accord le calcul et l'observation.

Nous produisons encore le transport d'une troisième manière, à l'aide d'un appareil qui nous sert depuis longtemps déjà, et qu'Arago, ainsi que nous l'a appris la publication posthume de ses œuvres, aurait lui-même fait construire et employé bien avant nous. Occupons-nous d'abord de décrire cet utile auxiliaire.

DESCRIPTION DU COMPENSATEUR D'ARAGO OU D'INTERFÉRENCES.

J'ai fait faire un prisme long et étroit, d'un très-petit angle, qui s'est trouvé de 34′ 18″. A l'extrémité la plus mince j'en ai fait couper un petit morceau qui, appliqué sur le grand en sens inverse, forme l'équivalent d'une lame parallèle dont l'épaisseur peut varier entre deux certaines limites (*fig.* 12). La course totale du prisme qu'on fera mouvoir est de 120 millimètres et la variation correspon-

dant [illegible]sseur de $1^{mm},213$, soit $0^{mm},0101$ par millimètre de [illegible]

L[illegible] court est mastiqué sur une petite ouverture circ[illegible] dont il couvre juste la moitié (*fig.* 13). L'autre, grâ[illegible] pignon et à une crémaillère, peut défiler le long du premier et réaliser ainsi, avec continuité, la totalité des épaisseurs.

L'encadrement métallique du long prisme porte une division en millimètres qui vient joindre un vernier fixe donnant le 10e, ce qui permet d'éva[illegible]er des variations d'épaisseur égales à 0,00101.

Pour réaliser l'épaisseur zér[illegible] on oppose à ces deux verres superposés, sur l'autre moitié de l'ouverture circulaire, un verre parallèle dont l'épais[illegible] équivaut celle du système des prismes, pour un certain [illegible] de recouvrement.

A cet état répond le zéro de l[illegible]chelle. On le détermine sans peine comme il suit. Ajust[illegible]s le fil du micromètre sur la frange centrale d'un système de franges fourni par nos demi-lentilles. Interposons alors le compensateur sur le trajet des deux faisceaux en ayant soin que les points lumineux P′, P″ tombent, l'un sur les prismes, et l'autre sur le verre parallèle. En faisant jouer la crémaillère, on fera réapparaître les franges et on pourra remettre en coïncidence exacte avec le fil le milieu de la frange centrale. La division ainsi obtenue sur l'échelle en sera le zéro. Il est à $9^{mm},8$ du bout mince dans notre appareil.

Ce verre antagoniste parallèle, il est commode de le constituer par plusieurs verres parallèles indépendants qui, assemblés par des charnières ou mobiles dans des coulisses, [illegible]uvent aisément s'enlever. Le nôtre est formé par deux [illegible]rres d'égale épaisseur, ayant chacun $2^{mm},974$.

[illegible]ous ces verres ont leurs bords intérieurs libres et peu[illegible] [illegible]ver au contact, ce qui permet de faire agir le [illegible]ur sur des points lumineux très rapprochés.

[illegible] compensateur à course très-lente, nous en

avons un formé de prismes beaucoup plus épais et d'un angle beaucoup plus ouvert (6° 10′). Le mouvement d'une crémaillère serait trop brusque avec une telle pente. Aussi avons-nous fait adapter au prisme mobile une vis micrométrique d'un pas très-fin; et alors, quoique la variation d'épaisseur atteigne $0^{mm},1083$ pour une course de 1 millimètre, on n'en saisit pas moins, quand l'équivalence des prismes et du milieu diaphane qui leur est opposé se réalise, les franges au passage, les voyant entrer du côté extérieur et s'avancer vers l'intérieur, sans doute parce que l'arête des prismes n'est pas rigoureusement transversale.

Avant de passer à la description de quelques-unes des nombreuses expériences auxquelles ces compensateurs peuvent utilement prêter leur concours, disons quelques mots sur le moyen que nous employons pour mesurer exactement les angles des prismes très-aigus.

Principe de la mesure. — Ayez un cône convergent se résumant pour l'œil armé d'une loupe soit en un point lumineux, soit en une ligne lumineuse qui vient tomber en P sur la circonférence d'un grand limbe (*fig.* 14). Le nôtre a près de $4^{m},5$ de diamètre et est muni d'une grande alidade sur laquelle on installe la loupe de Fresnel. Placez le sommet du prisme au centre du limbe et disposez-le de manière que ses deux faces reçoivent des rayons. Le faisceau intercepté se réfléchira, partie à droite, partie à gauche, en deux cônes dont les sommets occuperont sur le limbe deux positions distinctes P′, P″. L'arc P′ P″, facile à mesurer, donne le double de l'angle α du prisme.

Les prismes d'un compensateur sont tronqués, et on n'en pourra pas faire coïncider le sommet avec le centre du limbe. On verra sans peine que la correction à faire consiste à retrancher de P′P″ un arc qui ait pour longueur l'épaisseur de la portion du prisme qui occupe le centre du limbe.

L'étude des images dénote dans les surfaces d'un prisme

un peu long bien des imperfections. Si, recouvrant d'un papier noir tour à tour ses diverses parties, on cherche α, en variant les lieux où s'opèrent les réflexions, on trouve dans cet angle des variations, faibles sans doute, mais très-influentes quand il s'agit de très-petits angles.

Revenons aux demi-lentilles pour les voir opérer avec le concours d'un compensateur, et comme ce qui a été dit précédemment suffit pour en faire comprendre l'emploi dans les transports de franges, bornons-nous à donner comme dernier exemple (*fig.* 15) le dessin d'une projection des cannelures de Fizeau-Foucault et passons à la double réfraction (*voir* à la fin du Mémoire l'explication de la *fig.* 15).

LES DEMI-LENTILLES ET LA DOUBLE RÉFRACTION.

Application des demi-lentilles et du petit compensateur à la réalisation des deux systèmes de franges d'un cristal biréfringent. — Je clive un petit spath dont l'épaisseur prise au sphéromètre est $2^{mm},810$. Je ne laisse dans le petit compensateur qu'un des deux verres parallèles sur lequel j'applique ce spath. Le compensateur est alors disposé dans la région des deux images P', P'', de manière que l'un des faisceaux interférents traverse les deux prismes, l'autre traversant l'ensemble du verre conservé et du spath (*fig.* 16).

En faisant jouer la crémaillère, sans qu'on ait à faire intervenir ni polarisateur, ni polariscope, on arrive d'abord à un système de franges; en continuant le jeu, on obtient avec une épaisseur plus grande un second système.

Connaissant la section principale du spath, la position relative des deux images qui viennent tour à tour interférer avec le faisceau naturel transmis par les prismes du compensateur suffit pour montrer que le premier système est bien dû aux rayons extraordinaires et l'autre aux ordinaires. Mais on le reconnaît mieux encore en armant l'œil d'un nicol et provoquant par sa rotation la disparition de chaque système.

Quand la section principale n'est pas parallèle au bord intérieur du cristal, les deux images ne sont plus à la même distance de l'autre point lumineux, et les franges des deux systèmes sont inégalement larges. On vérifie ces inégalités par des mesures opérées soit sur la distance des centres des rayons interférents, soit sur les franges. On peut encore mesurer la distance des deux images fournies par le cristal et on la trouve conforme à la théorie.

Nos expériences ont porté aussi sur un spath parallèle à l'axe, pour lequel par conséquent sont en jeu les deux indices. Ici les images ordinaires et extraordinaires sont l'une derrière l'autre : lors de l'équilibre leur distance à l'autre point est rigoureusement la même; les franges des deux systèmes ont donc même largeur.

Comme notre compensateur n'était pas encore gradué quand nous avons opéré, nous nous abstiendrons de donner des chiffres.

Le gros compensateur dont il a été question réalise des épaisseurs extrêmes d'environ 18 et 25 millimètres, avec une variation totale de 7 millimètres; il était destiné à des expériences qui devaient porter sur deux spaths épais, ayant l'un $18^{mm},231$, et l'autre $18^{mm},274$. Nous avons reconnu depuis que le petit compensateur pouvait suffire à tous les équilibres, pourvu qu'on eût un assortiment de verres diversement épais à mettre du côté des deux prismes. Quoi qu'il en soit, nous allons décrire les expériences, dont une nouvelle, que nous avons faites avec ces gros spaths.

L'expérience des spaths croisés de Fresnel. — 1° C'est d'abord la célèbre expérience des spaths croisés de Fresnel, imaginée par ce grand physicien pour dissiper les objections soulevées contre sa théorie des couleurs des lames cristallisées, reprise avec un faisceau convergent. Les demi-lentilles ne peuvent y intervenir utilement, puisque l'on n'a besoin que d'un seul point lumineux. Nous couvrirons donc l'une d'elles avec un écran, et il ne restera

plus dans notre manière d'expérimenter que la circonstance d'y employer un faisceau convergent fournissant des points lumineux réels. On aura ainsi, quand les sections ne seront pas croisées, un losange de quatre points réels qu'on pourra étudier à la loupe. Cette expérience, de quelque manière qu'on la fasse, avec des rayons divergents ou convergents, réussit très-aisément; l'inégalité notable d'épaisseur de nos spaths n'y apportait aucun embarras. Cependant elle nous a semblé plus belle et plus facile avec notre faisceau convergent qu'à la manière de Fresnel. Les franges des images O, E; E, O ne cessent pas de s'obtenir quand, ne croisant pas les spaths, on cesse d'avoir superposition des deux images équilibrées par les deux spaths. On les retrouve dans la région commune aux deux cônes qui émanent des deux sommets opposés du losange reconstitué qu'occupent ces images. N'oublions pas d'ailleurs qu'ici le concours d'un polarisateur et d'un polariscope est indispensable.

2° Ce sont ensuite deux expériences analogues à celle qu'on vient de décrire sur des spaths beaucoup moins épais, réalisant par l'antagonisme de verres convenables, qui ont eu environ 24 millimètres pour l'image ordinaire et $20^{mm},7$ pour l'extraordinaire, sans polariscope et sans polarisateur, la production successive des deux systèmes de franges.

3° C'est enfin l'expérience des spaths croisés reprise avec un seul spath, n'exigeant toujours qu'un seul point lumineux, et réussissant très-bien si le spath est suffisamment épais. Accordons-lui quelques développements.

Interférence, après compensation, entre les rayons ordinaires et extraordinaires d'un seul spath épais. — Que voulait Fresnel? Réaliser sur deux faisceaux, l'un ordinaire, l'autre extraordinaire, nettement séparés, l'interférence qu'il affirmait se produire dans les lames minces entre des rayons qu'une séparation rudimentaire laissait confondus. Pourquoi deux spaths égaux? Pour racheter par l'un les énormes

différences de route dues à l'autre, et arriver à ces faibles retards en dehors desquels les franges n'apparaissent plus sans artifices. Pourquoi les croisait-il? Pour se débarrasser des faisceaux non équilibrés O, O; E, E, et être ainsi dans un cas simple.

Or le rôle du second spath peut être évidemment dévolu à un compensateur. En faisant appel à ce moyen, l'expérience ressemblera mieux peut-être à celle qu'elle voulait élucider. Mais il faut que les images soient assez écartées et par conséquent le spath assez épais pour que les deux prismes à épaisseur variable puissent recevoir l'une, et les verres parallèles qui compléteront l'équilibre l'autre. Quand ces prismes et ces verres sont montés de manière à pouvoir venir au contact, un spath de 18 millimètres d'épaisseur est plus que suffisant. Nous ne voyons pas comment, sans l'emploi de rayons lumineux convergents et d'un foyer réel, on réussirait cette expérience. Pour les raisons données, nous nous abstenons de donner ici des chiffres.

Ce qui précède nous paraît suffire pour que le lecteur apprécie les avantages des demi-lentilles et puisse lui-même les introduire dans les expériences qu'il lui plaira d'entreprendre. Nous croyons donc inutile d'allonger ce Mémoire par la reproduction de quelques-unes des expériences que nous avons faites et sur l'interférence des rayons circulaires et sur le transport dû aux biréfringents circulaires. Nous nous bornerons à décrire encore celles sur la réflexion intérieure totale et non totale, parce qu'on peut en tirer une preuve expérimentale de la perte de $\frac{\lambda}{2}$ subie dans certaines réflexions. Mais, comme nous avons trouvé un moyen plus net encore d'établir ce point capital, nous donnerons également le détail de cette expérience qui se fait avec les franges de M. Jamin, quoique les demi-lentilles et le compensateur lui soient étrangers. Commençons par cette dernière.

Expériences sur la perte de $\frac{\lambda}{2}$ *dans la réflexion de* — *sur* +. — Les franges de M. Jamin s'obtiennent, on le sait, avec les deux moitiés d'un verre parallèle disposées parallèlement sur la route du trait solaire, de manière que les rayons lumineux ricochent de l'un à l'autre (*fig.* 17). L'interférence a lieu entre la partie d'un même rayon qui éprouve sur le premier une réflexion externe et sur l'autre une réflexion interne, et la partie pour laquelle l'ordre de ces deux réflexions est interverti. Si l'on reçoit sur une lentille convergente le trait solaire après son ballottement, les franges se projettent très-vives sur un écran placé au foyer.

Si l'on étame un des miroirs, les franges restent belles et bien visibles, quoique le rayon qui a subi la réflexion interne sur ce miroir y ait gagné un excès d'intensité inutile, sinon nuisible.

Cela posé, enlevons sur un miroir une bande de l'amalgame dont les bords parallèles soient normaux à la direction des franges; si pour cette bande dénudée les deux rayons interférents subissent deux réflexions internes pareilles, pour les parties adjacentes étamées l'un d'eux se sera réfléchi de — sur + et les franges, déplacées d'une demi-largeur, devront correspondre aux brillantes de la partie nue. C'est ce qui s'observe très-nettement. A l'œil on peut user et du verre rouge et de la flamme d'alcool salé. Par projection, le verre rouge affaiblit trop, mais un verre jaune clair rend plus marqué le contraste des franges du milieu, relativement pâles, avec celles plus vives du système qui s'étend à droite et à gauche d'elles.[1]

En installant les deux verres sur de la cire molle, on les règle sans difficulté, et on amène les franges à l'horizontalité, de manière que la bande désétamée mise verticale soit bien placée. Nos verres avaient 4 millimètres d'épaisseur environ. Ils avaient la forme d'un rectangle (22 de large sur 13 de haut). Leur distance était de 15 millimètres. On fera

bien d'arrêter les rayons étrangers par des écrans placés comme on le voit sur la figure.

Si les demi-lentilles donnent, pour établir cette perte de $\frac{\lambda}{2}$, une moins belle projection que les lames parallèles épaisses, elles rachètent cette infériorité par l'avantage qu'elles ont de manifester également par projection les pertes variables qui accompagnent les projections totales.

On voit sur la *fig.* 18 les deux cônes convergents, ou mieux les séries de cônes convergents résumés en deux lignes lumineuses, s'engager dans un prisme de verre et s'y réfléchir intérieurement sous une incidence qu'on peut faire varier dans des limites très-étendues, soit en deçà, soit en delà de l'angle limite. Après réflexion, les rayons sortent du prisme, divergents de certains centres Q', Q'' qui seraient les symétriques de P', P'' sans les réfractions subies à l'entrée et à la sortie. Dans l'expérience figurée, la nouvelle direction qui comprend le champ commun aux deux faisceaux et leurs franges, direction dans laquelle devront s'aligner et la lentille projetante bi-cylindrique B et le tableau, fait avec la primitive un angle de $180 - 85 = 95°$, duquel se déduirait l'angle de réflexion intérieure.

Si, après avoir étamé la face EE', on la dénude sur un espace central carré (*fig.* 18 *bis*), il suffit qu'une des lignes lumineuses tombe sur cet espace, parallèlement à ses bords verticaux, pour obtenir 1° en dessus et en dessous, des franges d'interférence dues à des rayons semblables et ayant même frange centrale blanche; 2° intermédiairement, un système de franges dues à des rayons dissemblables, réfléchis, l'un sur le verre, l'autre sur le métal, et correspondantes aux milieux des précédentes (*fig.* 18 *ter*).

Avec les lames parallèles épaisses c'est le trait solaire entier, sans fente qui le restreigne, sans lentilles qui le transforment en cônes soumis à de rapides affaiblissements, qui est employé : il est donc naturel que les franges y soient plus vives. Leur dislocation y est plus nette parce que, dans

ce phénomène de lumière parallèle, la formation des franges est toute locale, les rayons générateurs des divers points d'une même frange n'ayant entre eux aucune solidarité par laquelle l'interférence des uns puisse s'étendre et se mêler à l'interférence des autres. Ici, au contraire, les divers points correspondants des deux lignes lumineuses fournissent des franges très-étendues, qui ménagent par des courbes de raccordement le passage des franges extrêmes aux intermédiaires disloquées : comme de plus nos franges devaient, pour rester visibles, être moins larges, on conçoit qu'il faille quelque attention pour saisir le phénomène.

Mais précisément parce qu'elles sont moins parfaites, ces franges laissent mieux voir leur centrale et il en résulte la possibilité, en comparant les positions des deux centrales, l'une extrême, l'autre intermédiaire, et les rapportant aux positions des points Q', Q'', de dire si le rayon réfléchi sur la partie étamée subit un retard ou une avance. Nous avons reconnu que, conformément à la théorie des tranches, la différence d'une demi-ondulation accusée par l'expérience est un retard pour lui.

On se donnera les moyens d'étudier la réflexion totale, en déposant sur une partie des régions atteintes par l'une des lignes lumineuses une goutte de liquide, et en poussant l'incidence au point où elle devient totale pour l'autre faisceau, sans l'être encore pour la partie mouillée ; un petit papier carré posé sur la goutte l'étale et lui donne des bords bien définis. Ainsi conduites, les expériences laissent quelque incertitude, à cause de la trop grande différence d'intensité des rayons interférents ; mais si, au lieu de liquide, on prend le prisme étamé qui vient de servir, on voit que, quand le faisceau recueilli sur la partie privée de tain se réfléchit totalement, la dislocation ne porte plus les franges intermédiaires au milieu des extrêmes. Le déplacement s'accroît dans le sens $Q'Q''$ et devient supérieur à $\frac{\lambda}{2}$, ce qui doit être

si, comme nous croyons l'avoir établi dans notre *Traité*, la réflexion totale, verre sur air, avance le rayon au lieu de le retarder.

LES DEMI-LENTILLES. — CALCUL.

Le calcul des demi-lentilles va être établi d'abord pour le cas où, dans la division de la lentille qui les a données, il n'y a pas eu perte de substance et où par conséquent leurs centres optiques C', C'' (situés pour des verres plans convexes sur la surface sphérique) sont sur les bords internes des verres et non en dehors de ces bords.

Nous appellerons (*fig.* 19) :

L la largeur L'*l*', L''*l*'' de chaque demi-lentille ou mieux de la partie laissée libre par un écran qui en couvrirait les parties extérieures et utilisée dans l'expérience.

F leur distance focale principale.

ε l'écart C'C'' donné aux deux centres optiques; il se conclut sans peine de la mesure de P'P''.

b la distance P'P'' des deux points lumineux secondaires.

f la distance PC sensiblement égale à PC' et à PC''.

f' la distance focale conjuguée CP_1, sensiblement égale à C'P' et à C''P''.

δ la distance P_1O, à laquelle commence la rencontre des faisceaux.

Δ la distance P_1B, à laquelle ils se recouvrent complétement.

d la distance P_1A qui caractérise une position quelconque (antérieure à B'B'') du plan où s'observent les franges.

d_1 la distance P_1G pour une position quelconque postérieure à B'B''.

f_Δ, f_d, f_{d_1} la largeur d'une frange à la distance particulière Δ et aux distances quelconques *d*, d_1.

n_Δ, n_d, n_{d_1} le nombre total des franges de la région commune correspondante.

Nous nous proposons de trouver les relations qui unissent ces diverses quantités, et les expressions qui rattachent aux données et aux paramètres celles qui n'ont aucun de ces deux caractères.

Étude directe synthétique. — Avant de nous engager dans ces calculs faciles, comme il n'est pas inutile de jeter rapidement sur le sujet un coup d'œil synthétique, nous remarquerons :

Qu'en O l'interférence commence par les deux rayons extérieurs homologues.

Qu'en s'éloignant de O sur l'axe de figure POG, on rencontre des franges centrales dues à des rayons homologues qui se rapprochent du bord intérieur des demi-lentilles.

Que les franges qui escortent, à droite et à gauche, la frange centrale, sont dues à des rayons non homologues qui ont traversé les verres à des distances inégales de leurs bords. De sorte que, pour eux, si la lentille n'est pas aplanétique, leur retard se complique d'une aberration sphérique capable d'altérer la position des franges.

Que dans le plan B′B″ la totalité des rayons est utilisée, les franges extrêmes situées vers B′, B″ mettant aux prises les rayons les plus dissemblables à ce point de vue de l'aberration sphérique.

Qu'avant comme après ce plan, en A′A″ ou en G′G″ par exemple, il y a une portion de chaque faisceau non utilisée, ce qui rend moins dissemblables les rayons constitutifs des franges marginales extrêmes.

Mais, tandis que pour une position A′A″ antérieure à B′B″ il y a utilisation des rayons extérieurs extrêmes et délaissement de certains rayons intérieurs, pour la position G′G″ ultérieure ce sont quelques rayons extérieurs extrêmes qui sortent du champ commun et cessent de concourir à la formation des franges d'interférence.

On prouve et l'on démontrera que le maximum du nombre de franges possibles a lieu dans le plan B′B″. S'il

en est ainsi, chaque distance postérieure d_1 sera conjuguée d'une antérieure d qui donnera le même nombre de franges qu'elle. On pourra se proposer de chercher la relation qui unit ces distances conjuguées.

Calcul. — On a

$$\frac{1}{f}+\frac{1}{f'}=\frac{1}{F},$$

d'où

$$f'=\frac{fF}{f-F} \quad \text{et} \quad f+f'=\frac{f^2}{f-F};$$

$$b=\varepsilon\frac{f+f'}{f},$$

d'où

$$b=\varepsilon\frac{f}{f-F};$$

$$\frac{\delta+f'}{\delta}=\frac{2L+\varepsilon}{b},$$

d'où

$$\frac{\delta}{f'}=\frac{b}{2L+\varepsilon-b}$$

et

$$\delta=\frac{\varepsilon f^2F}{(f-F)^2\left(2L+\varepsilon-\dfrac{\varepsilon f}{f-F}\right)}=\frac{\varepsilon f^2F}{(f-F)[(2L+\varepsilon)(f-F)-\varepsilon f]}$$

et enfin

$$\delta=\frac{\varepsilon f^2F}{(f-F)(2Lf-2LF-\varepsilon F)}.$$

On a encore

$$\frac{\overline{B'B''}}{b}=\frac{\Delta+f+f'}{f+f'}=\frac{\Delta-\delta}{\delta},$$

d'où

$$\frac{\Delta}{f+f'}=\frac{\Delta-2\delta}{\delta},$$

puis

$$\Delta = \frac{2\delta f^2}{f^2 - \delta(f - F)},$$

expression dans laquelle il suffirait de remplacer δ par sa valeur pour avoir Δ en fonction des données de la question. Mais on arrive plus vite à ce résultat en empruntant encore à la figure cette autre relation évidente

$$\frac{\overline{B'B''}}{L} = \frac{\Delta}{f'} = \frac{\Delta(f - F)}{fF},$$

car, combinée avec l'équation précédente, elle donne

$$\frac{b(\Delta - \delta)}{\delta} = \frac{L\Delta(f - F)}{fF},$$

d'où

$$\frac{\Delta - \delta}{\Delta\delta} = \frac{L(f - F)}{bfF} = \frac{1}{f + f'} + \frac{1}{\Delta},$$

d'où

$$\frac{1}{\Delta} = \frac{L(f - F)^2}{\varepsilon f^2 F} - \frac{f - F}{f^2} = \frac{f - F}{f^2}\left(\frac{Lf - LF - \varepsilon F}{\varepsilon F}\right)$$

et enfin

$$\Delta = \frac{\varepsilon f^2 F}{(f - F)(Lf - LF - \varepsilon F)};$$

on en déduit

$$\overline{B'B''} = \frac{L\Delta(f - F)}{fF},$$

c'est-à-dire

$$\overline{B'B''} = \frac{\varepsilon f L}{Lf - LF - \varepsilon F};$$

mais

$$f_\Delta = \lambda\frac{\Delta}{b} = \frac{\lambda\Delta(f - F)}{\varepsilon f},$$

d'où

$$f_\Delta = \frac{\lambda f F}{Lf - LF - \varepsilon F};$$

on aura donc

$$n_\Delta = \frac{B'B''}{f_\Delta} = \frac{\varepsilon L}{\lambda F}.$$

Occupons-nous maintenant d'une position A antérieure quelconque.

On a

$$\overline{A'A''} = b\,\frac{d-\delta}{\delta} \quad \text{et} \quad f_d = \lambda\,\frac{d}{b},$$

d'où

$$\frac{\overline{A'A''}}{f_d} = n_d = \frac{b^2(d-\delta)}{\lambda b \delta} = \frac{b^2}{\lambda}\left(\frac{1}{\delta} - \frac{1}{d}\right);$$

et l'on voit, sans y remplacer b et d par leurs valeurs, que cette expression grandit avec d et atteint son maximum quand d prend sa valeur extrême Δ.

De même pour une position postérieure quelconque G on a

$$\overline{G'G''} = b\,\frac{d_1+f+f'}{f+f'} \quad \text{et} \quad f_{d_1} = \lambda\,\frac{d_1}{b},$$

d'où

$$\frac{\overline{G'G''}}{f_{d_1}} = n_{d_1} = \frac{b^2}{\lambda}\cdot\frac{d_1+f+f'}{d_1(f+f')} = \frac{b^2}{\lambda}\left(\frac{1}{f+f'} + \frac{1}{d_1}\right)$$

$$= \frac{\varepsilon^2 f^2}{\lambda(f-F)^2}\left(\frac{f-F}{f^2} + \frac{1}{d_1}\right),$$

expression qui grandit quand d_1 décroît et qui acquiert son maximum quand d_1 prend sa plus faible valeur Δ.

C'est donc bien à la distance Δ qu'on a le plus de franges.

La relation qui unit les distances conjuguées d, d_1 capables du même nombre de franges est visiblement

$$\frac{1}{d} + \frac{1}{d_1} = \frac{1}{\delta} + \frac{f-F}{f^2}.$$

Le rapport de grandeur de ces franges égales en nombre est de $\frac{d_1}{d}$.

Le nombre des franges part de zéro dans la région antérieure à B′B″. Or il ne devient pas nul dans la postérieure puisque $d_1 = \infty$ donne le minimum $\frac{\varepsilon^2}{\lambda(f-F)}$. Il y a donc lieu de chercher la position d' conjuguée avec $d_1 = \infty$. Elle dépend visiblement de l'équation

$$\frac{1}{d'} + \frac{1}{\infty} = \frac{1}{\delta} + \frac{f-F}{f^2},$$

qui donne

$$d' = \frac{\varepsilon f^2 F}{(f-F)(Lf - LF - \varepsilon F)}$$

et pour laquelle le nombre des franges est

$$\frac{b^2}{\lambda(f+f')} = \frac{\varepsilon^2}{\lambda(f-F)}.$$

Modifications dans le calcul et dans les résultats, quand il y a eu perte de substance dans la taille des verres. — Sans insister sur ces détails dépourvus d'intérêt pratique, nous terminerons en disant deux mots du cas où les demi-lentilles ont perdu chacune, par le trait de scie et le polissage, une petite épaisseur *e*. On verra qu'alors pour un point quelconque A, B ou G il y a toujours, à partir d'un certain rapprochement des centres optiques C′, C″, privation, pour ce point, des rayons interférents, et qu'ainsi la possibilité de mettre les points en stricte occultation, chose quelquefois très-désirable (p. 392), n'existe plus. On verra encore que la position du plan B′B″, et les nombres n_Δ, f_Δ ont changé, et, sans entrer dans le détail de calculs analogues à ceux déjà faits, nous dirons seulement que l'on trouve dans ce cas pour n_Δ la valeur $\frac{\varepsilon(L-e)}{\lambda F}$.

Si le calcul analogue des particularités offertes par les miroirs de Fresnel est beaucoup moins simple, cela tient à ce que ces miroirs ne sont pas, comme les demi-lentilles, symétriquement placés par rapport aux deux images P′, P″. Si l'expérience se prêtait à ce que le point lumineux fût sur la bissectrice de l'angle obtus des miroirs, on aurait cette symétrie et les calculs se rapprocheraient de ceux que nous venons de développer : mais il est certains résultats tenant à la réalité des images dans les demi-lentilles qu'on ne retrouverait pas avec les miroirs.

Verra-t-on dans les demi-lentilles une de ces *expériences-outils* qui s'appliquent à de nombreux phénomènes et permettent d'aller dans leur étude vite et bien, c'est ce que nous espérons.

Explication des figures (*Pl. V*).

Nous croyons utile d'ajouter, pour quelques-unes des figures, un complément aux développements déjà donnés dans le corps du Mémoire.

Fig. 4 et 5 — V, vis de translation appliquée à la demi-lentille de droite L.

e, son écrou mobile porté par l'appendice à biseaux de la plaque sur laquelle cette demi-lentille est mastiquée.

U, vis de rotation appliquée à la demi-lentille de gauche L′. Elle agit soit sur son bord (*fig.* 4), soit sur un levier spécial (*fig.* 5).

C, centre de rotation de la plaque qui porte L′.

R, ressort antagoniste. Dans la *fig.* 5 il est appliqué sur l'autre face, et, au lieu d'agir sur le bord du verre, il agit sur une petite goupille saillante.

L'une de nos demi-lentilles sphériques a pour foyer F = 435 millimètres, chaque verre a pour largeur 25 millimètres.

Pour une de nos demi-cylindriques on a F = 550 millimètres et chaque verre a 18 millimètres de large.

Fig. 11. — On n'a pas figuré le mouvement micrométrique qui, appliqué au porte-lumière, permet de changer lentement l'orientation de la fente.

C'est en coïncidence avec l'un des deux points P′ ou P″ que se mettent les corps rétardateurs tels que le mica, le prisme allongé, ou le compensateur.

...ur un grand disque, portant par derrière une douille centrale qu... l'installer sur un des curseurs du banc de diffraction, est pratiq...erture circulaire centrale dont une moitié est barrée par le verre plan B ou mieux le système gradué des verres plans B, l'autre moitié l'étant par le court prisme A' rendu immobile.

Le long prisme A mobile est mastiqué dans un châssis qui fait corps avec la plaque P, plaque armée d'une crémaillère marginale et de biseaux par lesquels elle s'engage dans la rainure RR', pouvant y monter ou y descendre sous l'action d'un pignon *p*. La plaque mobile P porte la division, et une autre plaque Q, indépendante de P et portée, comme le pignon, par RR', le vernier.

Fig. 15. — Fente variable dont l'orientation peut se modifier lentement. Quand on a obtenu des cannelures nettes et vives, sa largeur s'est trouvée réduite à environ $0^{mm},5$.

L, L', demi-lentilles cylindr... le foyer principal était $0^{m},5$...

G, fiche qui porte la lame rét... 'un des faisceaux.

H, fente variable, amenée à envi... $^{m},25$, mise dans la région commune.

Q, prisme suivi d'un objectif achromatique.

E, écran qui reçoit le spectre cannelé ; on cherche par tâtonnement l'endroit où la projection est la plus nette.

Fig. 16. — F, Fente étroite.

L, L', demi-lentilles cylindriques de foyer égal à $0^{m},55$.

C, C', les deux prismes du compensateur.

S, le spath.

V, le verre plan équilibrateur conservé.

M, le micromètre de Fresnel.

Fig. 18. — F, fente étroite.

L, L', demi-lentilles cylindriques de 550 millimètres de foyer;

E, prisme isocèle $\left(\begin{array}{l}\alpha = 78^{\circ} \\ n = 1,526\end{array}\right)$.

EE', sa base où s'opère la réflexion des faisceaux qui divergent à partir des foyers réels P', P''.

B, Lentille bicylindrique projetante.

T, le tableau mis là où la projection a le plus de netteté.

Fig. 18 *ter*. — Plan du tableau avec les franges dans le cas de réflexion non totale.

Fig. 18 *quater*. — Tableau des deux sortes de franges, quand la réflexion devient totale sur la partie désétamée. — L'angle séparateur des rayons avant leur entrée dans le prisme et après leur sortie n'était plus 85°, mais 151°.

RECHERCHES SUR LA SOLIDIFICATION D'UN LIQUIDE REFROIDI AU-DESSOUS DE SON POINT DE FUSION;

PAR M. ED. DESAINS.

Présentées à l'Académie des Sciences, le 17 février 1862.

Je partagerai ce travail en deux parties. Dans la première, je démontrerai par l'expérience qu'il faut donner à un poids d'eau liquide pour l'échauffer de u° à t_1° la même quantité de chaleur, soit que dans ce passage l'eau se gèle d'abord et se fonde ensuite, soit au contraire qu'elle se réchauffe sans cesser d'être liquide.

Dans la seconde, j'appliquerai ce principe à la solution de plusieurs questions relatives à la surfusion, c'est-à-dire à l'état d'un liquide refroidi au-dessous de son point de congélation.

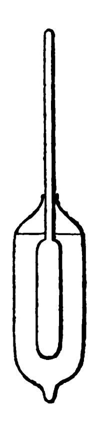
PREMIÈRE PARTIE.

Ire SECTION. — *Quantité de chaleur nécessaire pour échauffer un poids d'eau de u° à $+t_1^{\circ}$.*

Je me suis proposé de mesurer cette quantité, d'abord lorsque dans le passage de u à $+t_1$ l'eau se gèle et se fond successivement, et ensuite lorsqu'elle s'échauffe sans changer d'état. L'appareil que j'ai employé se compose d'un cylindre de verre, au milieu duquel se trouve le réservoir d'un thermomètre. Une des extrémités du cylindre est amincie et soudée à la partie inférieure de la tige du thermomètre; le reste de la tige sort en dehors. L'autre extrémité est également effilée. Dans l'intérieur du cylindre on a fait pénétrer et bouillir de l'eau distillée; puis la pointe a été fermée, en sorte que l'appareil forme une espèce de

petit marteau d'eau. La quantité de liquide suffit pour couvrir tout le réservoir du thermomètre.

Pour le refroidir, je me sers d'une enceinte cylindrique



en fer-blanc fermée par un couvercle muni d'une douille. Elle est entourée d'un mélange de glace et de sel; et lorsque l'air intérieur est suffisamment refroidi, j'y introduis l'appareil et l'y assujettis, de manière qu'il en occupe l'axe et que la tige sorte à travers la douille dans laquelle elle est fixée par un bouchon. Je suis avec une montre à secondes le refroidissement du thermomètre en évitant toute agitation. La température s'abaisse à u°, u étant négatif, et se relève rapidement à zéro par l'effet de la congélation d'une partie de l'eau. Alors j'enlève l'appareil hors de l'enceinte froide et je le plonge dans un vase de cuivre contenant de l'eau, et disposé comme celui dont se sert M. Regnault dans ses expériences sur les chaleurs spécifiques. L'eau du vase se refroidit à une température t et cède ainsi à l'appareil de la chaleur qui fait fondre sa glace et le réchauffe ensuite à une température t_1. La quantité de chaleur qu'il a absorbée pour passer de u à $+ t_1$ avec congélation et fusion intermédiaires est

$$M(\theta - t) + A. \tag{1}$$

M étant le poids de l'eau du vase de cuivre augmenté des valeurs en eau de ce vase lui-même et du thermomètre qu'il contient ; A la quantité de chaleur donnée par l'air extérieur pendant l'expérience et θ la température initiale de l'eau M.

D'un autre côté, afin de connaître la quantité de chaleur que l'appareil aurait exigée pour s'élever de u à $+t_1$ si l'eau s'était réchauffée en restant toujours à l'état liquide, je refroidis de nouveau l'appareil comme précédemment ; mais lorsque sa température est voisine de zéro, égale à v, je l'enlève hors du mélange réfrigérant et le plonge dans l'eau du vase de cuivre qui se refroidit de θ' à t', tandis que l'appareil s'échauffe de v à t'_1. La chaleur qu'il gagne est alors $M'(\theta' - t') + A'$, les lettres accentuées désignant ici des choses analogues à celles que les mêmes lettres sans accents désignent dans l'expression (1). On en conclut que, pour s'échauffer de u à $+t_1$ sans que l'eau cessât d'être liquide, l'appareil prendrait

$$(2) \qquad [M'(\theta' - t') + A']\frac{t_1 - u}{t'_1 - v},$$

en admettant que la chaleur spécifique de l'eau liquide ne change pas sensiblement de u à $+t_1$; ce que j'ai vérifié comme je le dirai plus loin (VIIIe Section).

Dans les expériences que j'ai faites, les quantités (1) et (2) se sont trouvées égales ; elles ont donné

$$\frac{M(\theta - t) + A}{t_1 - u} = \frac{M'(\theta' - t') + A'}{t'_1 - v}.$$

Elles montrent donc que, pour échauffer un poids d'eau liquide de u à t_1, il faut lui fournir la même quantité de chaleur, soit que dans ce passage l'eau reste toujours liquide, soit qu'elle se gèle d'abord et se fonde ensuite.

L'égalité presque exacte des moyennes des deux tableaux prouve la proposition avancée.

Remarque sur les températures t et t_1 inscrites dans le tableau I.

L'appareil se réchauffant aux dépens de l'eau extérieure qu'il refroidit, il paraît d'abord surprenant de lui trouver une température $t_1 = 8$ supérieure à celle de l'eau $t = 7,96$, et l'on est tenté d'attribuer la différence à une erreur d'observation ; cependant elle peut exister réellement et tenir à un effet de conductibilité. On peut imaginer des circonstances où l'on en produirait une bien plus grande et dans le même sens. Si, par exemple, on plongeait un corps froid à la partie supérieure d'une eau un peu profonde, celle-ci se refroidirait, tomberait au fond et le corps finirait par se mettre en équilibre avec les couches supérieures, tandis que les inférieures resteraient plus froides. Si alors on venait à agiter le liquide, il prendrait une température uniforme plus basse que celle du corps. J'agitais trop le liquide extérieur et j'enfonçais trop le corps froid pour que cette cause pût avoir une influence fort sensible, mais il n'est pas impossible qu'elle ait produit des différences de quelques centièmes de degré.

IIe Section. — *Discussion des expériences précédentes.*

Les différences des nombres inscrits dans la dernière colonne d'un même tableau tiennent surtout sans doute à des erreurs de lecture. Le thermomètre qui servait à évaluer t et θ, t' et θ', était divisé en cinquièmes de degré ; celui sur lequel je mesurais u et t_1, v et t'_1, en demi-degrés ; si, comme je le suppose, en appréciant à l'œil les fractions, je ne me trompais pas de plus d'un quart de division pour le premier et un cinquième pour le second, ces erreurs ne

surpassent pas 0,05 sur t et θ; 0,1 sur u et t_1. Or des inexactitudes de cet ordre de grandeur suffisent pour expliquer les différences dont il s'agit; mais comme elles sont accidentelles, elles doivent influencer les observations tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, et avoir peu d'effet sur les moyennes.

La différence qui subsiste entre les moyennes des deux tableaux a une autre cause. Les températures u et v sont observées pendant un refroidissement d'autant moins rapide, qu'elles sont plus basses et par suite plus voisines de celle de l'enceinte. Pendant ce refroidissement, l'eau qui entoure le thermomètre doit être plus froide que lui, en sorte que u et v devraient être diminuées pour représenter la température de l'eau, et v plus que u. Cette diminution en produirait une dans les valeurs des expressions inscrites à la dernière colonne des tableaux, mais une plus grande dans le tableau II. La moyenne de ce tableau, qui est la plus élevée, devant être amoindrie plus que l'autre par la correction, on conçoit qu'elles pourraient se rapprocher encore plus de l'égalité. J'ai développé dans les Sections III et suivantes une méthode par laquelle je suis parvenu à faire les corrections relatives à cette cause d'erreur.

J'ai tâché d'ailleurs de l'atténuer en réduisant les dimensions de l'appareil; mais on ne peut pas les réduire beaucoup, parce que l'on amoindrit en même temps $(\theta - t)$ et qu'alors les erreurs de lecture sont moins négligeables par rapport à cette quantité. Il est facile de se rendre compte de la relation entre $\theta - t$ et les dimensions de l'appareil, en supposant, par approximation, que celui-ci est un cylindre de rayon r, de hauteur l, ayant d et c pour poids et chaleur spécifiques, et que l'eau qui l'enveloppe est terminée extérieurement par une surface cylindrique de même hauteur et de rayon $r + \rho$, ρ étant au moins égal au diamètre du thermomètre placé dans l'eau pour mesurer θ et t. Alors, quand l'appareil se réchauffera de v à t, on aura, en faisant

[redacted] contient l'eau et de son thermo-

[redacted]

$$= \pi l[(r+\rho)^2 - r^2](\theta - t),$$

[redacted]

$$= \frac{\theta - v}{1+\frac{2\rho}{cdr}+\frac{\rho^2}{cdr^2}},$$

[redacted]ien que $\theta - t$ diminue quand r

me suis arrêté après plusieurs d'eau. Sans eau, il pesait 68gr,901. on 170 millimètres de long et 19 à us de l'eau se trouvait un espace pût se dilater en se congelant. Le ait un réservoir d'environ 80 mil- de diamètre. Avec ces dimensions, de lecture sont restées d'assez petites $\theta - t$, et en même temps les tempé- urs été assez peu différentes de celles , comme l'a fait voir la méthode de été appliquée.

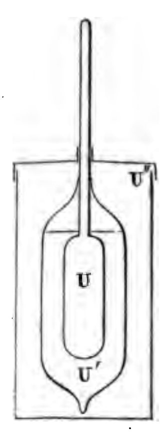
l'appareil froid dans l'eau M du vase ci se refroidit, tandis que celui-là se un moment où leurs températures sont oins fort peu différentes; c'est ce moment celui de la température finale que j'ap- du vase et t_1 pour l'appareil. Il ne coïn- avec le moment du minimum de la tem-

A, j'ai déterminé par des observations froidissement ou de réchauffement du vase nant de l'eau la quantité de chaleur (a) térieur lui prend ou lui donne pendant une n excès de température de 1°; alors dans

chaque expérience, depuis l'introduction de l'appareil dans l'eau de M jusqu'au moment de la température finale, je mesure à différentes époques la température variable de cette eau, et en multipliant l'intervalle des deux époques par l'excès moyen de la température de l'air et par le coefficient (a), j'ai la quantité de chaleur cédée ou prise par le milieu dans cet intervalle; la somme de ces quantités est A. Elle est positive quand le milieu donne plus qu'il ne prend, négative dans le cas contraire. Dans mes expériences $(a) = 1,4$, c'est-à-dire que la quantité de chaleur donnée au vase de cuivre contenant l'eau par le milieu pendant une minute pour un excès de 1° serait capable d'élever 1 gramme d'eau de 1°,4.

IIIe Section. — § Ier. *Refroidissement ou réchauffement d'un thermomètre et de l'eau qui l'environne quand celle-ci n'est pas agitée.*

Un thermomètre U est dans un vase de verre fermé U′ en partie plein d'eau; le système UU′ est plongé dans un



cylindre de fer-blanc U″, entretenu extérieurement à une

température constante ω; on se propose d'étudier les températures de U, de U' et de l'air contenu en U''; je parlerai comme s'il s'agissait d'un réchauffement.

Soient u la température du thermomètre à l'époque h, u' celle de l'eau, u'' celle de l'air, enfin ω celle de l'enveloppe de fer-blanc. Soit q la chaleur nécessaire pour élever de 1° la partie du thermomètre contenue dans le vase U'; soient S la surface de contact du thermomètre avec l'eau et $S\gamma$ la quantité de chaleur que cette surface recevrait en une minute de l'eau qui l'entoure, si la différence de température était de 1°; soit ε la quantité de chaleur que la partie du thermomètre située dans le vase U' en dehors de l'eau recevrait en une minute et pour une différence de 1° de la surface horizontale de l'eau et de la partie du vase U' supérieure à l'eau; dans l'instant dh le thermomètre recevra

$$(S\gamma + \varepsilon)(u' - u)\,dh;$$

cette quantité élèvera sa température de du et l'on aura

$$q\,du = (S\gamma + \varepsilon)(u' - u)\,dh$$

ou

$$\frac{du}{dh} = \frac{S\gamma + \varepsilon}{q}(u' - u). \tag{3}$$

L'eau forme avec l'enveloppe du vase U' qui la contient un système que je supposerai avoir partout à la fois la température u'; ce système donne de la chaleur au thermomètre U et en reçoit en même temps de l'air ambiant par contact et rayonnement, de l'enceinte de fer-blanc par seul rayonnement. Sous cette influence il s'échauffe de du' dans l'instant dh et gagne une quantité de chaleur $q'\,du'$, si l'on appelle q' ce qui est nécessaire pour l'échauffer de 1°. Soient S' la surface extérieure du vase U', $S'\gamma'$ et $S'\delta$ les quantités de chaleur que l'air et l'enceinte de fer-blanc lui donneraient dans une minute pour un excès de température de 1°; on

aura

$$q' du' = S'\gamma'(u'' - u')dh - (S\gamma + \varepsilon)(u' - u)dh + S'\delta'(\omega - u')dh$$

ou

$$(4)\quad \frac{du'}{dh} = \frac{S'\gamma'}{q'}(u'' - u') - \left(\frac{S\gamma + \varepsilon}{q'}\right)(u' - u) + \frac{S'\delta'}{q'}(\omega - u').$$

L'air contenu en U'' reçoit de la chaleur de l'enceinte de fer-blanc et endonne au vase U'; soient q'' la quantité nécessaire pour l'échauffer de 1° et du'' son élévation de température dans l'instant dh, on aura

$$q'' du'' = S''\gamma''(\omega - u'')dh - S'\gamma'(u'' - u')dh,$$

en appelant S'' la surface de l'enceinte et $S''\gamma''$ la quantité de chaleur que l'enceinte donnerait à l'air dans une minute pour un excès de 1°; de là

$$(5)\qquad \frac{du''}{dh} + \frac{S''\gamma''}{q''}(\omega - u'') - \frac{S'\gamma'}{q''}(u'' - u').$$

On peut entre les équations (3), (4) et (5) éliminer u' et u'' et ne conserver que u et ses dérivées.

L'équation (3) donne

$$u' = u + \frac{q}{S\gamma + \varepsilon}\frac{du}{dh} \quad \text{et} \quad \frac{du'}{dh} = \frac{du}{dh} + \frac{q}{S\gamma + \varepsilon}\frac{d^2 u}{dh^2};$$

en substituant ces valeurs de u' et $\frac{du'}{dh}$ dans l'équation (4), on en déduit

$$u'' = \frac{qq'}{(S\gamma + \varepsilon)S'\gamma'} \cdot \frac{d^2 u}{dh^2}$$
$$+ \left(\frac{q}{S\gamma + \varepsilon} + \frac{q'}{S'\gamma'} + \frac{q}{S'\gamma'} + \frac{q\delta}{(S\gamma + \varepsilon)\gamma'}\right)\frac{du}{dh} + u + \frac{\delta}{\gamma'}u - \frac{\delta}{\gamma'}\omega$$

$$+\frac{qq'}{(S\gamma+\varepsilon)S'\gamma'}\cdot\frac{d^3u}{dh^3}$$

$$+\left(\frac{q}{S\gamma+\varepsilon}+\frac{q'}{S'\gamma'}+\frac{q}{S'\gamma'}+\frac{q\delta}{(S\gamma+\varepsilon)\gamma'}\right)\frac{d^2u}{dh^2}+\left(1+\frac{\delta}{\gamma'}\right)\frac{du}{dh},$$

substituant dans l'équation (5)

$$+\left(\frac{S\gamma+\varepsilon}{q}+\frac{S\gamma+\varepsilon}{q'}+\frac{S'\gamma'}{q'}+\frac{S'\delta}{q'}+\frac{S''\gamma''}{q''}+\frac{S'\gamma'}{q''}\right)\frac{d^2u}{dh^2}$$

$$+\left\{\begin{matrix}\dfrac{(S\gamma+\varepsilon)S''\gamma''}{qq''}+\dfrac{(S\gamma+\varepsilon)S''\gamma''}{q'q''}+\dfrac{S'S''\gamma'\gamma''}{q'q''}\\[2ex]+\dfrac{S'S''\gamma''\delta}{q'q''}+\dfrac{(S\gamma+\varepsilon)S'\gamma'}{qq''}+\dfrac{(S\gamma+\varepsilon)S'\gamma'}{q'q''}\\[2ex]+\dfrac{S'^2\gamma'\delta}{q'q''}+\dfrac{(S\gamma+\varepsilon)S'\gamma'}{qq'}+\dfrac{(S\gamma+\varepsilon)\delta S'}{qq'}\end{matrix}\right\}\frac{du}{dh}$$

$$+\left\{\begin{matrix}\dfrac{(S\gamma+\varepsilon)S'S''\gamma'\gamma''}{qq'q''}+\dfrac{(S\gamma+\varepsilon)S'S''\gamma''\delta}{qq'q''}\\[2ex]+\dfrac{(S\gamma+\varepsilon)S'^2\gamma'\delta}{qq'q''}\end{matrix}\right\}(u-\omega)=0.$$

En posant $z=u-\omega$, cette équation peut s'écrire

$$(6)\qquad \frac{d^3z}{dh^3}+k\frac{d^2z}{dh^2}+k'\frac{dz}{dh}+k''z=0,$$

si l'on y représente, pour abréger, par k, k' et k'' les coefficients de $\frac{d^2u}{dh^2}$, $\frac{du}{dh}$ et $u-\omega$, lesquels sont tous positifs.

On satisfait à l'équation (6) en posant $z=Be^{-bh}$; ce qui donne

$$\frac{dz}{dh}=-bBe^{-bh};\quad \frac{d^2z}{dh^2}=b^2Be^{-bh};\quad \frac{d^3z}{dh^3}=-b^3Be^{-bh}$$

et, par suite,

$$-b^3+kb^2-k'b+k''=0.$$

En appelant b, b', b'' les trois racines de cette équation, dont aucune ne peut être négative, puisqu'il n'y a que des variations dans le premier membre, on a

$$(7) \qquad u - \omega = Be^{-bh} + B'e^{-b'h} + B''e^{-b''h}.$$

Si b est la plus petite des racines, le terme Be^{-bh} pour une valeur assez grande de h sera encore appréciable, tandis que les autres ne le seront plus. Ainsi à partir d'une époque convenable, $u - \omega$ décroîtra en progression géométrique, tandis que le temps croîtra en progression arithmétique.

L'équation (3) donne

$$u' - \omega = u - \omega + \frac{q}{S\gamma + \varepsilon} \cdot \frac{du}{dh}$$

d'où, en remplaçant $\frac{du}{dh}$ par sa valeur déduite de l'équation (7), on a

$$u' - \omega = u - \omega - \frac{q}{S\gamma + \varepsilon}(bBe^{-bh} + b'B'e^{-b'h} + b''B''e^{-b''h})$$

et, après un temps assez long pour que Be^{-bh} subsiste seul,

$$(8) \qquad u' - \omega = (u - \omega)\left(1 - \frac{bq}{S\gamma + \varepsilon}\right).$$

Ainsi il suffira alors de multiplier $u - \omega$, nombre que fournit l'observation, par $1 - \frac{bq}{S\gamma + \varepsilon}$ pour avoir $u' - \omega$ et, par suite, u'. On pourra donc faire la correction cherchée si l'on connaît b et $\frac{q}{S\gamma + \varepsilon}$.

§ II. — *Cas où ω est une fonction du temps de la forme $\omega = \omega' + \alpha h$, ω' et α étant des constantes.*

Alors les équations (3), (4) et (5) ne sont pas changées;

on en déduit toujours la valeur de u'' en fonction de $\frac{d^2u}{dh^2}$, $\frac{du}{dh}$, u et ω; mais cette valeur de u'' contenant ω, celle de $\frac{du''}{dh}$ contiendra un terme $-\frac{\delta}{\gamma'}\frac{d\omega}{dh}$, et l'équation finale deviendra

$$\frac{d^3u}{dh^3}+k\frac{d^2u}{dh^2}+k'\frac{du}{dh}+k''(u-\omega)-\frac{(S\gamma+\varepsilon)S'\delta}{qq'}\frac{d\omega}{dh}=0.$$

Pour la résoudre, il convient de poser $z=u-\omega+\beta$, β étant une constante convenablement choisie; alors $u=z+\omega-\beta$, et elle devient

$$\frac{d^3z}{dh^3}+k\frac{d^2z}{dh^2}+k'\left(\frac{dz}{dh}+\frac{d\omega}{dh}\right)+k''(z-\beta)$$
$$-\frac{(S\gamma+\varepsilon)S'\delta}{qq'}\frac{d\omega}{dh}=0,$$

et en faisant

$$k''\beta=\left(k'-\frac{(S\gamma+\varepsilon)S'\delta}{qq'}\right)\frac{d\omega}{dh},$$

d'où, à cause de $\frac{d\omega}{dh}=\alpha$,

$$\beta=\frac{qq'k'-(S\gamma+\varepsilon)S'\delta}{qq'k''}\cdot\alpha,$$

elle se réduit à

$$\frac{d^3z}{dh^3}+k\frac{d^2z}{dh^2}+k'\frac{dz}{dh}+k''z=0.$$

L'on en déduit, comme précédemment,

$$u-\omega+\beta=Be^{-bh}+B'e^{-b'h}+B''e^{-b''h},$$

b, b', b'' étant les racines de la même équation

$$-b^3+kb^2-k'b+k''=0.$$

Après un temps suffisamment long, si b est la plus petite des racines, on aura

$$u - \omega + \beta = Be^{-bh};$$

Dans le cas où ω variera très-lentement, $\frac{d\omega}{dh}$ ou α sera très-petit; on pourra négliger β et l'on aura

$$u - \omega = Be^{-bh},$$

ω étant ici la température de l'enceinte à l'époque h et non plus la température ω' du commencement de l'opération.

Dans ce qui suit, je supposerai α assez petit pour négliger β. Mais $\omega - \omega' = \alpha h$ ne peut être négligé, quoique α soit petit, parce que h croît indéfiniment.

IVe Section. — *Vérification expérimentale de la théorie précédente et recherche de b.*

J'employais, comme je l'ai dit, une petite enceinte de fer-blanc entourée d'un mélange réfrigérant; j'en mesurais la température au moyen d'un thermomètre que je laissais séjourner quelque temps dans son intérieur; le retirant alors, je mettais à sa place l'appareil que j'ai décrit, dont j'observais le refroidissement avec une montre à secondes; finalement j'enlevais cet appareil et remettais à sa place le thermomètre, afin de voir si la température avait changé pendant l'expérience. Je citerai deux refroidissements ainsi observés.

Expérience du 15 *mars* 1859.

Avant l'introduction de l'appareil, la température de l'enceinte était — 19,66 à $2^h 42^m$. Après qu'il fut retiré, elle était — 19 à $3^h 55^m$. Elle avait diminué de 0,66 en 73 minutes. Cette diminution me paraît assez faible et assez lente pour appliquer au refroidissement qui eut lieu de

$2^h 54^m$ à $3^h 31^m 10^s$, les calculs précédents. Pour avoir $u - \omega$, j'ai admis que le changement de ω s'était fait proportionnellement au temps, et j'ai retranché des valeurs observées de u les valeurs de ω ainsi calculées. Dans le tableau suivant, les heures sont comptées à partir du moment où l'appareil a été introduit dans l'enceinte. $u - \omega$ est calculé par la formule

$$u - \omega = 29,64\, e^{-bh},$$

dans laquelle $\mathrm{L}e^{-b} = -1,9918$, le signe L désignant un logarithme ordinaire.

TABLEAU III.

HEURES. (*h*).	TEMPÉRATURES		$u - \omega$		DIFFÉRENCES.
	u.	ω.	observé.	calculé.	
′ ″ 2.00	° 9,5	— 19,53	29,03		
3.00	9,0	— 19,53	28,53		
4.05	8,5	— 19,52	28,02		
6.05	7,5	— 19,50	27,00		
8.20	6,5	— 19,48	25,98		
11.35	5,0	— 19,45	24,45		
13.30	4,0	— 19,43	23,43		
16.20	2,5	— 19,41	21,91	21,78	+0,13
17.30	2,0	— 19,39	21,39	21,30	+0,09
20.00	1,0	— 19,37	20,37	20,32	+0,05
22.20	0,0	— 19,35	19,35	19,44	—0,09
23.55	— 0,5	— 19,34	18,84	18,87	—0,03
25.25	— 1,0	— 19,32	18,32	18,34	—0,02
27.00	— 1,5	— 19,31	17,81	17,80	+0,01
28.35	— 2,0	— 19,29	17,29	17,28	+0,01
30.05	— 2,5	— 19,28	16,78	16,80	—0,02
31.45	— 3,0	— 19,27	16,27	16,28	—0,01
33.35	— 3,5	— 19,25	15,75	15,72	+0,03
35.20	— 4,0	— 19,23	15,23	15,21	+0,02
37.10	— 4,5	— 19,22	14,72	14,69	+0,03

Expérience du 12 mars 1859.

Avant l'introduction de l'appareil, la température de l'enceinte était — 19,73 à $3^h 25^m$. Après qu'il fut retiré, elle était — 17,64 à $4^h 45^m$. La température ω fut déduite de ces nombres comme précédemment. L'appareil fut introduit à $3^h 27^m$; les heures sont comptées à partir de ce moment. $u - \omega$ est calculé d'après la formule

$$u - \omega = 32,86\, e^{-bh},$$

dans laquelle Le^{-b} est comme ci-dessus — 1,9918.

TABLEAU IV.

HEURES. (h).	TEMPÉRATURES u.	ω.	u — ω observé.	calculé.	DIFFÉRENCES.
′ ″ 1.00	° 13,5	— 19,66	° 33,16		
5.05	11,0	— 19,56	30,56		
17.50	5,5	— 19,27	24,77		
22.15	2,5	— 19,17	21,67	21,59	+0,08
27 20	0,5	— 19,06	19,56	19,61	—0,05
28.45	0,0	— 19,02	19,02	19,09	—0,07
30.40	— 0,5	— 18,98	18,48	18,42	+0,06
32.00	— 1,0	— 18,95	17,95	17,96	—0,01
33.35	— 1,5	— 18,91	17,41	17,43	—0,02
35.10	— 2,0	— 18,88	16,88	16,92	—0,04
36.45	— 2,5	— 18,84	16,34	16,42	—0,08
38.35	— 3,0	— 18,80	15,80	15,86	—0,06
40.30	— 3,5	— 18,75	15,25	15,30	—0,05
42.35	— 4,0	— 18,70	14,70	14,71	—0,01
44.35	— 4,5	— 18,66	14,16	14,16	0,00
46.45	— 5,0	— 18,61	13,61	13,59	+0,02
49.15	— 5,5	— 18,55	13,05	12,97	+0,08
51.30	— 6,0	— 18,50	12,50	12,43	+0,07
54.00	— 6,5	— 18,41	11,94	11,85	+0,09

Les tableaux précédents montrent qu'à partir d'une valeur suffisante de h, $u - \omega$ se laisse représenter par un seul terme $\mathrm{B}e^{-bh}$; alors en effet les différences entre l'observation et le calcul tombent dans les limites des erreurs des lectures qui peuvent s'élever à environ $0^{\circ},1$, comme je l'ai déjà dit. L'égalité $\mathrm{L}e^{-b} = -1,9918$ donne

$$b = 0,01888.$$

J'écrirai dans ce qui suit $b = 0,019$.

Ve Section. — *Recherche de* $\mathrm{S}\gamma$ *et de* ε.

Lorsque du verre est en contact avec de l'eau plus chaude que lui, il passe de l'eau au verre, en chaque minute, à travers chaque unité de surface, une quantité de chaleur qui est représentée par γ lorsque la différence des températures des deux corps est de 1°. Pour déterminer γ, il suffit de plonger dans un poids d'eau connu, à une température connue, un vase de verre fermé contenant un liquide et un thermomètre, d'observer le refroidissement de l'eau pendant une minute lorsque le réchauffement du vase de verre est devenu lent; en multipliant le refroidissement de l'eau par son poids, on a la quantité de chaleur cédée au verre en une minute, et en divisant par la surface de contact du verre et de l'eau et par l'excès moyen de température de l'eau sur le verre pendant cette minute, on a γ. Si pendant l'expérience l'air extérieur donne de la chaleur à l'eau, il faut l'ajouter à la chaleur perdue par l'eau pour avoir la chaleur cédée au verre. Voici les détails d'une détermination ainsi faite.

L'appareil dont il a été question jusqu'ici fut refroidi dans un vase entouré de glace et, lorsque sa température sembla à peu près fixe, plongé dans l'eau contenue dans le vase de cuivre déjà décrit et agité dans cette eau. Au bout de quelque temps, la température de l'eau descendit en

deux minutes de 11°,01 à 10,80; sa valeur moyenne pendant cet intervalle était donc 10°,905. Aux mêmes instants les températures de l'appareil furent 8°,53 et 9°,61, dont la moyenne est 9°,07. D'ailleurs le poids M de l'eau, en tenant compte du vase qui la contient et du thermomètre, était 136gr,553. La quantité de chaleur cédée à l'appareil pendant deux minutes pour un excès de 1°,835 était donc $136,553 \times 0,21$. Mais de plus la température de l'air extérieur étant alors 13°,5 et l'air donnant au vase qui contenait l'eau une quantité de chaleur 1,4 par minute et pour un excès de 1°, il faut ajouter à $136,553 \times 0,21$ le produit $1,4 \times 2 \times 2,595$ pour avoir la quantité totale transmise à l'appareil intérieur. On trouve ainsi 35,942 et, en divisant par $2 \times 1,835$, on obtient pour la quantité transmise par minute et pour un excès de 1° le nombre 9,79.

J'ai obtenu par une autre détermination 9,44. La moyenne est 9,62; et comme la surface de contact de l'appareil avec l'eau était environ 105cc,3,

$$\gamma = \frac{9,62}{105,3} = 0,0914.$$

Quant à la surface S, elle était environ 15,89. Par suite

$$\gamma S = 1,45.$$

ε est une quantité fort petite; j'ai obtenu une limite supérieure de sa valeur par les recherches suivantes. J'ai fait refroidir l'appareil dans une petite enceinte pleine d'air, noircie intérieurement et entourée de glace fondante, et j'ai trouvé pour son refroidissement par minute et pour un excès de 1°, 0°,0219.

D'une autre part, ce même appareil plongé dans l'eau se refroidit par minute et pour un excès de 1° de 0°,276, nombre fourni par la moyenne de deux déterminations; mais la quantité γ qu'il cède alors à l'eau par unité de sur-

face est $0,0914$; donc celle qu'il perd dans l'enceinte pleine d'air par unité de surface dans les mêmes conditions est $\frac{0,0914 \times 0,0219}{0,276}$.

Si le verre était noirci ou mouillé d'eau, ce qui revient à peu près au même, puisque le pouvoir émissif de l'eau diffère peu de celui du noir, cette quantité grandirait en restant cependant inférieure à

$$\frac{0,0914 \times 0,0219}{0,276} \times \frac{10}{9} = 0,008,$$

puisque ce n'est que dans le vide que la vitesse de refroidissement est proportionnelle au pouvoir émissif. Ainsi la quantité de chaleur que l'unité de surface du verre mouillé gagne ou perd par minute pour une différence de température de 1°, dans une enceinte noire contenant de l'air, est plus petite que $0,008$.

ε est la quantité de chaleur qu'une portion de tige dont le diamètre est environ $5^{mm},5$ et la hauteur $3^{cm},5$ reçoit par minute et pour une différence de 1° de la portion de l'appareil U′ située au-dessus de l'eau ; les parois de cette portion sont de l'eau ou du verre mouillé ; l'intérieur est presque vide, puisque l'on a fait bouillir l'eau dans l'appareil avant de le fermer et que la tension de la vapeur d'eau est très-faible aux températures basses auxquelles on a opéré ; ainsi en multipliant $0,008$ par la surface de cette tige qui est environ $6^{cc},044$, on aura un produit $0,048$ qui sera plus grand que ε. Donc $S\gamma + \varepsilon < 1,50$. D'ailleurs $S\gamma + \varepsilon > 1,45$; par suite en faisant $S\gamma + \varepsilon = 1,475$, l'erreur sur la quantité $\frac{bq}{S\gamma + \varepsilon}$ sera négligeable.

En partant de mesures prises sur un thermomètre fort peu différent de celui de l'appareil et fait par le même constructeur, j'ai trouvé par des proportions une valeur $q = 1,595$ qui doit être assez approchée et dès lors

j'ai pu écrire

$$u'-\omega=(u-\omega)\left(1-\frac{0,019\times 1,595}{1,475}\right),$$

$$u'-\omega=(u-\omega)\,0,979.$$

VIe Section. — *Application de la correction précédente.*

Ce résultat permet de corriger les températures inscrites dans les tableaux I et II sous les désignations de u et de v. Ainsi, la deuxième du premier tableau est $-6,5$: c'est la température u lue sur le thermomètre à l'instant auquel l'eau s'est congelée; alors la température de l'enceinte était $-18°,44$; $u-\omega=11°,94$, et partant $u'-\omega=11°,69$; $u'=-6°,75$. Telle était la température de l'eau avant la congélation. La quantité de chaleur représentée par $M(\theta-t)+A$ a réchauffé l'appareil jusqu'à t_1. Si le thermomètre, au lieu d'être à $-6,5$, avait été aussi à $-6,75$, il aurait fallu pour produire ce réchauffement un excès de chaleur égal à $1,595\times 0,25=0,3987$. Ainsi la quantité qui réchauffe tout l'appareil de $-6,75$ à $+t_1$ est $M(\theta-t)+A+0,3987$ et l'expression inscrite dans la dernière colonne devient

$$\frac{M(\theta-t)+A+0,3987}{21,30}=37,11.$$

En faisant subir des corrections analogues aux autres nombres des tableaux I et II, ils deviennent :



Tableau I bis.

DATES. 1859.	TEMPÉRATURE à laquelle l'eau s'est gelée. u'.	TEMPÉRATURE du thermomètre dans cette eau. u.	VALEURS DE L'EXPRESSION $\frac{M(\theta - t) + A + 1,595(u - u')}{t_1 - u'}$.
8 mars...	−4,81	−4,50	37,72
12 mars...	−6,75	−6,50	37,11
22 mars...	−7,45	−7,25	37,46
			Moyenne... 37,43

Tableau II bis.

	TEMPÉRATURE de l'eau froide. u'_1.	TEMPÉRATURE du thermomètre dans cette eau. v.	VALEURS DE L'EXPRESSION $\frac{M_1(\theta_1 - t_1) + A + 1,595(v - u'_1)}{t'_1 - u'_1}$.
8 mars..	−0,38	0	38,40
15 mars..	−0,39	0	36,16
29 mars.	+0,31	+0,5	37,72
			Moyenne... 37,43

On voit que l'effet des corrections a été de rendre inap
préciable la différence des moyennes des deux tableaux e
par suite, de confirmer la démonstration du principe q
l'on a déduit de leur égalité dans la Section I.

VIIe Section. — *Justification de la mesure des températures u' et u'_1.*

Dans les tableaux précédents, la dernière colonne repr
sente la quantité de chaleur nécessaire pour échauffer l'ap
pareil de 1°. Les températures u' et u'_1 qui ont servi à
détermination ont été mesurées dans des circonstances d
favorables pendant un refroidissement et corrigées en
suite. Pour justifier la méthode suivie, j'ai déduit cet
même quantité d'expériences dans lesquelles l'appareil éta
refroidi dans la glace fondante et les mesures prises à u
moment où, l'état final étant presque atteint, les tempér
tures ne variaient plus qu'avec une extrême lenteur; j'
cependant obtenu les mêmes résultats, comme on le voit ic

Tableau V.

Dates. 1861.	Température de l'appareil froid. θ.	Température initiale de l'eau du vase de cuivre. θ'.	Température finale de cette eau. t'.	Température finale de l'appareil. t'_1.	Poids de l'eau corrigé. M'.	Chaleur cédée par l'air. A'.	Valeur de l'expression $\frac{M'(\theta' - t')}{t'_1 - \theta}$
30 juillet. .	2°,47	22°,31	18°,22	18°,20	136,923	34,06	3
1er août. .	0,33	22,22	17,83	17,67	137,511	45,45	3
[illegible] août	0,25	23,87	19,17	19,17	136,718	59,16	[illegible]
							Moy. . . 3

Pour évaluer la quantité A', j'ai dû mesurer de nouveau le coefficient a représentant la quantité de chaleur que le milieu environnant donne au vase aux mélanges en une minute pour un excès de température de 1°, attendu que dans l'espace de deux années l'état de la surface de ce vase avait pu changer; j'ai trouvé en effet $a = 2,24$ au lieu de 1,40 que j'avais obtenu en 1859, alors que le vase était plus neuf.

VIIIe Section. — *La chaleur spécifique de l'eau liquide est la même au-dessus et au-dessous de zéro.*

Ce théorème se déduit des expériences de refroidissement rapportées aux tableaux III, IV et VI, qui montrent que, entre $+2°$ et $-6°$, $u - \omega = Be^{-bh}$, b étant dans cet intervalle une quantité constante donnée pour les deux premiers tableaux par l'équation

$$-b^3 + kb^2 - k'b + k'' = 0.$$

Cette équation peut s'écrire, en remplaçant les coefficients par leurs valeurs,

$$q' + \frac{q(S\gamma + \varepsilon)}{S\gamma + \varepsilon - bq} = \frac{S'\gamma'(S''\gamma'' - bq'')}{b(S''\gamma'' - bq'' + S'\gamma')} + \frac{S'\delta}{b};$$

q' est la quantité de chaleur que l'eau du vase U' et son enveloppe de verre exigent pour s'échauffer de 1° et a pour valeur $p'g + pc$ en appelant p' et p, g et c les poids et chaleurs spécifiques du verre et de l'eau. γ est la quantité de chaleur qui passe de l'eau au verre par unité de surface et pour un excès de température égal à l'unité. c et γ sont dans l'équation les seules quantités qui représentent des propriétés physiques de l'eau et, par suite, les seules qui avec b pourraient être influencées d'une manière particulière, quand la température passe par le degré zéro; car

ε étant presque négligeable, il n'est pas nécessaire de se préoccuper de ses changements possibles.

Or le refroidissement du tableau VI observé avec un appareil de dimensions différentes montre que l'excès $u - \omega$ est toujours représenté dans les mêmes limites par une exponentielle $B_1 e^{-b_1 h}$ dans laquelle b_1 est à la vérité différent de b, mais reste encore le même au-dessus et au-dessous de zéro. Ici b_1 est racine d'une équation

$$-b_1^3 + k_1 b_1^2 - k'_1 b_1 + k''_1 = 0,$$

qui peut s'écrire

$$p'_1 g + p_1 c + \frac{q_1(S_1\gamma + \varepsilon_1)}{(S_1\gamma + \varepsilon_1 - b_1 q_1)} = \frac{S'_1\gamma'_1(S''_1\gamma''_1 - b_1 q''_1)}{b_1(S''_1\gamma''_1 - b_1 q''_1 + S'_1\gamma'_1)} + \frac{S'_1\delta_1}{b_1}.$$

Cette équation et la précédente permettent de déterminer c et γ en fonction de b et de b_1 et de quantités indépendantes des propriétés de l'eau; et comme b et b_1 ne changent pas en passant par zéro, il faut en conclure que c et γ ne changent pas non plus dans ce passage.

Déjà M. Person (*) avait aussi déduit de ses expériences que c ne change pas brusquement à la température zéro.

Expériences du 7 décembre 1861.

Les heures sont comptées à partir du moment où l'appareil a été introduit dans l'enceinte dont la température $\omega = -20,9$ n'a pas varié d'une manière sensible pendant l'expérience. La tige du thermomètre n'est ici divisée qu'en degrés. Je suppose que j'ai pu à l'œil estimer les cinquièmes et que, par suite, les erreurs des lectures ne doivent pas dépasser 0,2.

$u - \omega$ est calculé par la formule

$$u - \omega = 30 . e^{-b_1 h}$$

(*) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXI, p. 314.

dans laquelle

$$Le^{-b_1 h} = -1,991493,$$

ce qui donne

$$b_1 = 0,0196.$$

TABLEAU VI.

HEURES. (h).	TEMPÉRATURES u.	TEMPÉRATURES ω.	u — ω observé.	u — ω calculé.	DIFFÉRENCES.
5′.15″	7°,52	−20°,90	28°,42		
7.20	6,53	"	27,43		
10.35	4,55	"	25,45		
11.45	3,56	"	24,46		
12.55	2,57	"	23,47	23,29	+0,18
14.50	1,58	"	22,48	22,44	+0,04
16.50	0,60	"	21,50	21,57	−0,07
19.05	−0,40	"	20,50	20,64	−0,14
21.35	−1,39	"	19,51	19,66	−0,15
24.25	−2,38	"	18,52	18,59	−0,07
27.30	−3,37	"	17,53	17,51	+0,02
30.00	−4,36	"	16,54	16,67	−0,13
32.40	−5,05	"	15,85	15,82	+0,03

SECONDE PARTIE.

Questions relatives à la solidification d'un liquide refroidi au-dessous de son point de fusion.

Il y a plusieurs cas à examiner :

1° Si le liquide est refroidi à une température convenable, il se gèle tout entier et se réchauffe jusqu'au point de fusion.

2° Si l'abaissement de température est plus grand que dans le premier cas, tout le liquide se gèle encore, mais la

chaleur dégagée ne suffit pas pour le réchauffer jusqu'au point de fusion.

3° Si l'abaissement a été moindre que dans le premier cas, une partie seulement du liquide se gèle et le solide formé, aussi bien que le liquide non gelé, s'échauffe exactement jusqu'au point de fusion.

A chacun de ces cas correspond un problème.

1° Déterminer la température τ à laquelle il faut refroidir un liquide pour qu'il se gèle tout entier et se réchauffe jusqu'au point de fusion.

2° Un liquide ayant été refroidi au-dessous de τ, déterminer la température à laquelle il se réchauffera en se gelant tout entier.

3° Un liquide ayant été refroidi à une température supérieure à τ, il ne se gèlera pas tout entier par l'agitation : déterminer le poids de la partie qui se gèle.

Ier Problème. — Soient p le poids du liquide; q et g le poids et la chaleur spécifique du vase qui le contient; c la chaleur spécifique du liquide et T sa température de fusion.

Si le liquide se réchauffait jusqu'à T sans cesser d'être liquide, il exigerait une quantité de chaleur $pc\,(T-\tau)$, et le vase de son côté $qg\,(T-\tau)$, en tout $(pc+qg)\,(T-\tau)$.

Si au contraire tout le liquide se gèle, et si τ est tel, que sa température s'élève jusqu'à T, il faudra, pour fondre le solide formé sans qu'il cesse d'être à la température T, lui donner une quantité de chaleur pl, l étant sa chaleur latente de fusion.

D'après le principe démontré dans la première partie de ce travail, on doit avoir

$$pl=(pc+qg)\,(T-\tau),$$

d'où

$$T-\tau=\frac{pl}{pc+qg}.$$

Si l'on négligeait la chaleur prise par le vase, on aurait

$$\mathrm{T} - \tau = \frac{l}{c}.$$

Dans le cas de l'eau $\mathrm{T} = 0$ et $c = 1$, alors $\tau = -79,25$. Dans le cas du phosphore, $\mathrm{T} = 44,2$; $c = 0,2$; $l = 5,4$; alors $\tau = 17,2$.

IIe Problème. — Soient u' la température à laquelle le liquide a été refroidi et T' celle à laquelle il se réchauffe en se gelant tout entier; soit de plus c' la chaleur spécifique du solide obtenu par la congélation du liquide : pour échauffer le liquide jusqu'à sa température de fusion T, sans qu'il cessât d'être liquide, il faudrait lui donner une quantité de chaleur $(pc + qg)(\mathrm{T} - u')$. D'un autre côté, quand il s'est solidifié tout entier en se réchauffant jusqu'à T', il faut pour l'amener à T et le fondre en le laissant à T, $(pc' + qg)(\mathrm{T} - \mathrm{T}') + pl$, et d'après le principe on aura l'équation

$$(8) \qquad (pc + qg)(\mathrm{T} - u') = (pc' + qg)(\mathrm{T} - \mathrm{T}') + pl$$

qui déterminera T'.

Si qg était négligeable, on aurait

$$c(\mathrm{T} - u') = c'(\mathrm{T} - \mathrm{T}') + l,$$

d'où

$$\mathrm{T} - \mathrm{T}' = \frac{c}{c'}(\mathrm{T} - u') - \frac{l}{c}.$$

Dans le cas de l'eau $c' = 0,5$ environ, et l'on a

$$\mathrm{T}' = 158,5 + 2u'.$$

Comme $u' < -79,25$, T' sera négatif.

Dans le cas du phosphore $c = c' = 0,2$, alors $\mathrm{T}' = 27 + u'$. Comme $u' < 17,2$, T' sera inférieur à $44,2$.

La formule (8) peut servir à déterminer l quand on me-

sure les autres quantités qu'elle renferme. J'ai employé cette méthode conjointement avec celle des mélanges pour trouver la chaleur latente du phosphore dans mon travail sur la fusion de ce corps (*). L'accord des résultats obtenus fournit une vérification expérimentale de cette formule.

IIIe Problème. — Soit u' la température initiale; pour échauffer le liquide jusqu'à T sans congélation, il faudrait une quantité de chaleur $(pc + qg)(T - u')$. D'un autre côté, si p' est le poids gelé, il faudra $p'l$ pour le fondre à T°; par suite, en appliquant toujours le même principe, on a

$$(pc + qg)(T - u') = p'l,$$

et quand on néglige qg, $pc(T - u') = p'l$. Pour l'eau $c = 1$ et $T = 0$, alors $p' = -\frac{pu'}{l}$.

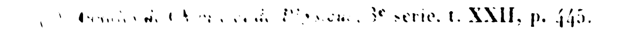
Les expériences citées dans les tableaux I et I bis peuvent être employées à vérifier cette formule, car elles permettent de calculer et de mesurer le poids de glace formée, et de comparer les résultats du calcul et de l'observation. Soit comme exemple l'expérience du 22 mars 1859. Pour calculer p', je remplace dans la formule

$$(pc + qg)(T - u') = p'l$$

$pc + qg$ par 37,43, d'après les résultats consignés dans le tableau V; T par zéro, l par 79,25 et u' par $-7,45$, je trouve

$$p' = 3^{gr},519.$$

D'autre part, pour mesurer p' je remarque que l'appareil réchauffé à zéro et contenant un poids p' de glace a été plongé dans un poids d'eau $136^{gr},13$ qu'il a refroidi de 10°,17 à 7°,96, tandis que lui-même s'est échauffé


(*) Annales de Chimie et de Physique, 3e série, t. XXII, p. 445.

de o à 8°. On a donc pour déterminer p' l'équation

$$37,43 \times 8 + p' \times 79,25 = 136,13\,(12,17 - 7,96) + 5,26,$$

le dernier terme représentant l'influence de l'air. De là on déduit

$$p' = 3^{gr},520.$$

En calculant de même les deux autres expériences du tableau I, j'ai formé le tableau suivant :

TABLEAU VII.

DATES. 1859.	$pc + qg$	p.	u'.	p' calculé.	p' observé.	DIFFÉRENCES.
8 mars....	37,43	28,643	−4,81	2,272	2,324	− 0,052
12 mars....	37,43	28,643	−6,75	3,188	3,097	+ 0,091
22 mars...	37,43	28,643	−7,45	3,519	3,520	− 0,001
			Somme...	8,979	8,941	+ 0,038

Les problèmes I et III ont été jusqu'ici traités différemment par les différents auteurs ; les expériences que j'ai citées me paraissent propres à fixer l'opinion des physiciens sur les solutions qu'il convient d'adopter.

IVe Problème. — Connaissant la quantité de chaleur l que 1 kilogramme d'un solide, à la température T, exige pour se fondre sans se réchauffer, trouver la quantité l' qui fondra également sans le réchauffer ce même kilogramme refroidi à la température u' inférieure à T.

Pour fondre le kilogramme à u', il faudra l', et pour réchauffer le liquide à T, il faudra $c\,(T - u')$; en tout $l' + c\,(T - u')$. Si au contraire on réchauffait d'abord le

solide jusqu'à T sans le fondre, il faudrait lui donner $c'(T - u')$, et pour le fondre à T, ajouter l; en tout $l + c'(T - u')$. D'après le principe que j'applique ici, ces deux quantités doivent être égales; d'où

$$l - l' = (c - c')(T - u').$$

On voit que la chaleur absorbée par la fusion ou dégagée par la congélation varie avec la température à laquelle a lieu le changement d'état. Dans le cas de l'eau $l' = l + \frac{u'}{2}$. Comme u' est négatif, l' est plus petit que l.

La formule ne doit s'appliquer que dans les limites dans lesquelles c et c' peuvent être considérés comme constants. Elle fournirait dans le cas de l'eau pour $u' < -158,5$ des valeurs négatives de l'; ce qui indique bien qu'elle n'est plus appréciable alors.

M. Person (*) a donné cette formule en admettant implicitement comme évident le principe démontré expérimentalement dans ce travail.

Résumé.

Je me suis efforcé d'éclaircir les questions relatives aux phénomènes de surfusion :

1° En faisant voir (Mémoire sur la fusion du phosphore, *Annales de Chimie et de Phisique*, 3[e] série, t. XXII) qu'un liquide refroidi suffisamment au-dessous de son point de congélation ne se réchauffe pas toujours jusqu'à ce point en se congelant subitement ;

2° En montrant comment on peut calculer la température à laquelle il se réchauffe, quand on connaît celle à laquelle il a été primitivement abaissé (II[e] Problème) ;

3° En établissant par l'expérience qu'un liquide pour

(*) *Annales de Chimie et de Physique*, 3[e] série, t. XXI, p. 312.

s'échauffer d'une température inférieure à son point de fusion jusqu'à une température supérieure exige qu'on lui donne la même quantité de chaleur, soit que dans ce passage il se gèle et se fonde ensuite, soit au contraire qu'il reste toujours liquide;

4° En appliquant ce principe à la solution de divers problèmes relatifs à ces phénomènes;

5° Incidemment j'ai étudié le refroidissement simultané d'un liquide non agité et d'un thermomètre intérieur, et calculé la différence de leurs températures à une époque donnée.

RECHERCHES CHIMIQUES

sur l'une des sources de la chaux que s'assimilent les produits agricoles des terrains primitifs du Limousin;

PAR M. ALBERT LE PLAY.

I.

J'ai entrepris l'étude qui fait l'objet de ce Mémoire après avoir remarqué certains faits agricoles que je décrirai plus loin et qui semblaient indiquer çà et là l'existence du carbonate de chaux assimilable dans les terrains primitifs micacés et feldspathiques du Limousin.

Je viens soumettre au public les recherches chimiques qui m'ont permis de vérifier ce singulier phénomène et d'en constater les causes. Après avoir donné un aperçu du district où mes observations se poursuivent depuis plusieurs années, je décrirai la localité que j'ai spécialement étudiée. J'exposerai ensuite les faits que m'a révélés l'analyse des terres et des eaux, et je terminerai en signalant les moyens d'amélioration que cette étude semble conseiller.

II.

La région comprise entre Limoges et Pierre-Buffière présente plus particulièrement que les autres parties du Limousin les faits que j'ai à signaler. Elle a cet aspect gracieux qu'offrent généralement les pays de montagnes dont les points culminants s'élèvent à 200 mètres environ au-dessus du fond des vallées et dont les formes arrondies se prêtent partout à la culture.

Le sol appartient à la grande classe des terrains cristallisés; les roches dominantes sont le granite et le gneiss; elles apparaissent souvent à la surface, où elles sont alors exploitées comme matériaux de construction; plus habituellement elles ont été décomposées sur une épaisseur de plusieurs mètres par les agents atmosphériques. Elles ont ainsi fourni les éléments d'un tuf jaunâtre riche en mica qui constitue le sous-sol sur lequel repose la couche mince remuée par la charrue. Les types de terre végétale et de sous-sol qui dominent dans cette partie centrale du Limousin me paraissent suffisamment caractérisés par les six analyses suivantes, que j'ai faites sur deux terres à seigle de bonne qualité, recueillies dans deux localités différentes.

Terres arables et sous-sols (1).

	PREMIÈRE LOCALITÉ.			SECONDE LOCALITÉ.		
	Terre arable.	Sous sol.	Tuf à 0m,80 de profondeur.	Terre arable.	Sous-sol.	Tuf à 0m,80 de profondeur.
.lice	0,540	0,660	0,767	0,560	0,515	0,640
xyde ferrique et alumine	0,192	0,230	0,095	0,210	0,320	0,240
haux à l'état de silicate (recherchée sur 1 gramme)	0,005	0,003	"	0,003	"	"
haux à l'état de carbonate (rechée sur 10 grammes)	"	"	"	"	"	"
lagnésie	0,020	0,018	0,032	0,011	0,015	0,021
lcalis	0,014	,021	0,025	0,009	0,012	0,010
au et matières organiques	0,210	0,055	0,025	0,203	0,130	0,080
erte et matières non dosées	0,019	0,013	0,056	0,004	0,008	2,009
Total	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

La chaux assimilable manque donc complétement dans la terre végétale comme dans les diverses parties du sous-sol. Les traces de cette substance que l'analyse signale dans l'une des terres, proviennent manifestement des éléments organiques qui y ont été mêlés. La chaux inégalement répandue dans la terre et dans le sous-sol provient des parcelles de feldspath oligoclase inégalement disséminées dans le tuf comme dans la roche solide et qui n'ont point encore été complétement décomposées.

Le granite et le gneiss sont généralement imperméables aux eaux pluviales, si ce n'est suivant des fissures dont l'existence est révélée par des travaux qui mettent à nu la

(1) Ces analyses et celles dont les résultats sont rapportés plus loin, ont été faites au laboratoire de l'École impériale des Ponts et Chaussées, avec les conseils bienveillants de M. Hervé-Mangon.

roche solide. Ces fissures, lorsqu'elles affleurent sur le flanc des vallées, y donnent issue à des sources abondantes. Les fortes déclivités du sol ne permettent guère la formation spontanée des étangs. Les véritables réservoirs d'eaux pluviales sont les tufs gneissiques et granitiques qui forment une sorte de manteau spongieux à la surface des plateaux. C'est du pourtour de ces derniers et à la partie supérieure du flanc des vallées que suintent ces innombrables filets d'eau qui, sous ce climat assez sec, ont donné naissance aux prairies naturelles, trait essentiel de l'agriculture du Limousin.

La culture a complétement envahi les anciens massifs boisés de ce district; elle tend même journellement à détruire les arbres épars qui en font encore le charme principal. Les métairies non améliorées et qui sont restées dans la main des anciens propriétaires offrent de loin l'aspect d'une forêt; les haies vives qui entourent les prés et les champs sont remplies de grands chênes; çà et là des surfaces considérables sont complétement couvertes de futaies de chênes et surtout de ces vieilles châtaigneraies dont le Limousin est la patrie. Ces sortes de futaies disputent les terrains les plus maigres aux genêts et aux fougères qui, dans cette région comme dans la majeure partie des montagnes centrales de la France, forment le fond des jachères.

Les domaines d'une étendue moyenne de 50 hectares sont cultivés à moitié fruit par une vieille race de paysans; les bâtiments entourés de vergers nommés *couders* sont habituellement situés au centre du domaine, près d'un de ces filets d'eau qui suintent sur le bord des plateaux, à la naissance d'une *coulée* de prés descendant sur le flanc de la vallée jusqu'au ruisseau le plus voisin. Leur aspect offre un agréable contraste avec les tristes villages à banlieues morcelées où s'agglomèrent généralement les petits propriétaires du pays. Un contraste non moins grand existe entre les mœurs de ces deux sortes d'habitants.

La culture alterne pratiquée depuis des siècles sur ce sol peu fertile consiste à faire revenir le seigle tous les deux ans sur le même terrain, et à consacrer l'année intermédiaire soit à une jachère, soit à une culture de sarrasin. De petits champs de trèfle, contigus aux habitations rurales, offrent presque partout les premiers symptômes d'une agriculture perfectionnée; on y produit aussi, par extension de la culture jardinière, quelques betteraves destinées à engraisser pendant l'automne des porcs dont la nourriture est problématique le reste de l'année. Çà et là cependant les cultures perfectionnées se sont développées sur une plus grande échelle, grâce à l'exemple donné par quelques grands propriétaires, qui ont transformé leurs domaines, d'abord en y établissant leur résidence, puis en y important des fumiers de ville, de la chaux et des races d'animaux perfectionnées. Parmi ceux dont les terres confinent à celles de mes parents, je suis heureux de citer M. Michel, du Vigen, MM. de Vanteaux et de Coux, de Saint-Jean-Ligoure, connus par leurs beaux haras.

L'excellente race bovine du pays a été appréciée dans les derniers concours nationaux; elle absorbe, avec quelques juments mulassières, la totalité des ressources fourragères de la contrée. Les vaches, qui forment la base des cheptels du pays, sont au nombre de cinq à six paires par domaine de moyenne force; associées souvent à une paire de bœufs de trois à cinq ans, elles exécutent les charrois et tous les travaux de culture et donnent des veaux qu'on élève jusqu'à l'âge d'un ou deux ans.

La race ovine dominante a une mauvaise conformation et produit une laine inférieure; la race porcine est peu précoce et s'engraisse difficilement. L'insuffisance de la nourriture est pour ces deux races un obstacle à toute amélioration dans les domaines d'ancien régime; toutefois, comme dans la plupart des contrées à cultures primitives, ces défauts sont en partie rachetés par la qualité exquise de la chair.

III.

Dans la majeure partie de la contrée que je viens de décrire, le perfectionnement qui consiste à remplacer le seigle et le sarrasin par le froment, le trèfle et la betterave, est subordonné à l'emploi des amendements calcaires. Mais on y remarque quelques districts plus fertiles, où l'on obtient, à l'aide de simples fumures, d'excellentes récoltes de ces cultures améliorées. Ainsi, dans le bassin inférieur de la Briance, et notamment dans la terre de Ligoure, où aucun changement n'a été apporté jusqu'ici aux anciens procédés de culture, la production du froment est générale, et certains champs, quoique soumis à l'assolement biennal, donnent des récoltes de 25 hectolitres par hectare. Le trèfle donne au moins deux bonnes coupes par an, et le produit d'un hectare de betteraves dépasse 25 000 kilogrammes.

Espérant que l'amendement calcaire introduit dans la terre végétale accroîtrait cette fertilité déjà satisfaisante, nous fîmes pendant l'hiver 1857-1858 de fortes importations de chaux sur des champs qui furent ensuite ensemencés en betteraves. Pendant toute la durée de la croissance, comme au moment de la récolte, les betteraves chaulées n'offrirent aucune supériorité sur celles qui avaient été semées dans les conditions ordinaires; la différence ne fut pas plus sensible pour le froment qui succéda l'année suivante à la betterave.

Il fallut conclure de ces expériences que le sol renfermait de la chaux assimilable, c'est-à-dire à l'état de carbonate et en quantité suffisante pour les besoins de la végétation. Nous avons du reste déjà remarqué, non sans étonnement, [illegible] des puits et celle des sources qui suintent sur le [illegible] des plateaux produisaient dans l'eau de savon un [illegible] abondant; ces indices, qui semblaient signaler la

présence du carbonate de chaux, se trouvaient encore confirmés par l'étude de la constitution du sol.

Le centre de la terre de Ligoure est un promontoire qui forme une saillie de 1000 mètres, à l'est d'un des grands plateaux à pentes douces qui forment la partie centrale du Limousin; à l'ouest le promontoire se soude au plateau, au sud et au nord il se raccorde par des pentes rapides à deux vallées où se trouvent les principales prairies de la terre et au fond desquelles se précipitent, avec des pentes de 5 centimètres par mètre, deux petits ruisseaux; à l'est enfin, à partir de l'habitation et du groupe de métairies qui forme le hameau de Ligoure, il se raccorde, par des pentes encore plus abruptes, à la rivière du même nom, qui coule avec une pente moyenne de 5 millimètres par mètre à 120 mètres au-dessous de l'habitation. Après avoir reçu sur sa rive gauche les deux ruisseaux, la Ligoure débouche elle-même 1000 mètres plus bas dans la rive gauche de la Briance.

Le plateau et le promontoire sont principalement occupés par les champs à céréales; ceux-ci alternent comme des côtes de melon avec les prairies sur les pentes du promontoire et des deux vallées latérales. Les pentes les plus abruptes et les terrains les moins fertiles sont couverts de futaies de chênes ou de châtaigniers et de quelques taillis des mêmes essences. Toutes ces cultures sont encloses de haies vives garnies de grands chênes. Cinq métairies sont établies sur le pourtour du promontoire pour exploiter le plateau et les pentes contiguës. Deux autres métairies établies sur des mamelons inférieurs exploitent le fond des trois vallées et les terres qui au delà des deux ruisseaux et la rivière font face au promontoire de Ligoure.

Les fondements de la terre de Ligoure sont formés d'un gneiss à strates inclinées que traversent de nombreux filons. Cette roche se compose de deux éléments principaux : un feldspath blanc compacte, contenant une forte pro-

portion de silicate de chaux, se rapprochant par l'ensemble de ses caractères de l'oligoclase et de l'andésine; un mica habituellement noir avec des passages au mica tombac et au mica blanc. Parfois ce dernier remplace entièrement les autres variétés, et le gneiss présente alors le blanc pur avec un bel éclat nacré. Le gneiss est souvent criblé de quartz et de grenat; celui-ci, ordinairement brun-rouge et opaque, offre quelquefois la transparence et la couleur de l'améthyste. On y rencontre plus rarement la pyrite de fer et l'amphibole; celle-ci cependant devient quelquefois dominante, comme aux environs de la métairie du Bas-Ligoure, et elle constitue alors des diorites noires et cristallines, comparables aux plus beaux types d'Écosse et de Norwége.

Quelques rares filons épais de 1 à 2 mètres et composés d'un vrai granite à gros grains à deux feldspaths où domine le feldspath orthose lamellaire, affleurent à l'est du promontoire. Les innombrables filons qui pénètrent en tous sens le gneiss, ont pour la plupart une épaisseur inférieure à 10 centimètres. Ils ne contiennent guère de mica et sont formés d'un pegmatite à petits grains. Quelquefois l'orthose disparaît lui-même, et il ne reste plus qu'une masse de quartz à éclat gras et translucide. Plus habituellement, et ce cas est fréquent au nord-ouest du promontoire, le quartz devient rare et les filons ne se composent plus guère que d'un feldspath blanc compacte ou lamellaire. Dans plusieurs localités, ce feldspath, au lieu de former des filons proprement dits, est en filets irréguliers, et même en petites masses disséminées dans la pâte du gneiss, à laquelle il donne l'aspect d'un marbre noir veiné de blanc. Cette variété est exploitée avec profit sous le nom de *cailloux à porcelaine;* elle entre dans la composition des pâtes et forme la couverte des célèbres poteries dont la fabrication assure un si bel avenir industriel à cette partie du Limousin.

Le gneiss se montre souvent indécomposable sous l'in-

fluence des agents atmosphériques. Sur les pentes orientales du promontoire, par exemple, il forme, comme le granite, quelques beaux rochers qui complètent le caractère pittoresque de cet ensemble de prairies, de futaies, d'arbres épars, de sources et de ruisseaux. Il fournit alors d'excellents matériaux de construction et en particulier des dalles solides qui, sous une épaisseur de quelques centimètres, offrent une surface de 4 mètres carrés. Presque partout, au contraire, il se décompose avec une rapidité extrême sous l'influence des agents atmosphériques, et produit un tuf où le caractère schisteux reste apparent, mais qui a perdu toute sa dureté au point que les déblais s'y font au pic jusqu'à une profondeur de plusieurs mètres à raison de $0^{fr},40$ par mètre cube.

Ce tuf, éminemment perméable aux eaux pluviales, a une épaisseur de 8 à 10 mètres à la surface du promontoire et des plateaux contigus, et il laisse suinter, même pendant la sécheresse, un grand nombre de sources au sommet de toutes les pentes. Mêlé à un grand nombre de fragments de pegmatite, de quartz, de granite et de gneiss dur, il forme le fond de la terre végétale.

Nous n'avons guère modifié jusqu'à ce jour l'ancien système de culture de la contrée ayant pour base l'assolement biennal. Nous n'avons fait, à vrai dire, qu'une innovation fort simple, mais que le morcellement du sol et l'enchevêtrement des parcelles ne comportaient guère dans le reste de la contrée. En dérivant sur les flancs du promontoire les deux ruisseaux, nous avons pu arroser d'anciens prés et en créer de nouveaux à des hauteurs de 30 et 40 mètres au-dessus du niveau de la Ligoure, et nous avons ainsi à peu de frais augmenté les ressources fourragères de la propriété.

IV.

Pour résoudre les questions posées dans les paragraphes précédents, j'ai recherché par l'analyse chimique la com-

position du gneiss qui forme le fondement de cette contrée, des tufs gneissiques qui recouvrent le plateau et le promontoire, des sous-sols et de la terre végétale recueillis dans les diverses régions de culture de la propriété. D'un autre côté, j'ai évaporé sous des cloches de verre tubulées 20 à 25 litres des principales variétés d'eaux de la terre de Ligoure, et je me suis ainsi mis en mesure de constater la nature et la proportion des divers principes qui y sont dissous. J'ai successivement opéré cette recherche sur les sources qui suintent à la partie supérieure et sur les pentes inférieures du promontoire, sur les eaux de la Ligoure et de ses deux affluents, enfin sur les eaux des deux puits creusés dans le tuf au centre du hameau de Ligoure. Je me suis également appliqué à chercher l'influence qu'exerce sur la proportion de chaux assimilable contenue dans les tufs l'action prolongée de l'air atmosphérique, des pluies, des gelées, du soleil, etc. A cet effet, j'ai fait extraire d'une profondeur de 3 à 6 mètres plusieurs mètres cubes de terre que j'ai laissés exposés pendant deux ans en tas épais de 1 mètre à la surface du sol, puis j'ai recherché comparativement la proportion de carbonate de chaux contenue dans le tuf primitif et dans des fragments pris après ce délai à la partie inférieure et supérieure des tas.

J'ai appliqué aux tufs, aux gneiss et aux sols les procédés ordinaires d'analyse. Par une première attaque au carbonate de soude et de potasse, opérée sur 1 gramme dans un creuset de platine, j'ai dosé successivement la silice, l'oxyde ferrique, l'alumine, la chaux et la magnésie. Par une seconde attaque au carbonate de baryte, j'ai dosé les alcalis et quelquefois les autres éléments dont je voulais vérifier la proportion. Enfin, par une troisième attaque opérée sur 10 grammes de matière au moyen de l'acide nitrique étendu de six fois son volume d'eau, j'ai recherché la proportion de carbonate de chaux et d'oxyde ferrique mécaniquement mélangés à ces éléments.

Nous n'avons pas encore pénétré, au moyen de travaux souterrains, dans le gneiss formant le massif central du plateau et du promontoire, et qui, en se décomposant sur place, a produit ce chapeau épais de tuf qui le recouvre. Mais on peut se procurer aisément des échantillons de cette roche qui affleurent au jour sur beaucoup de points de la terre de Ligoure dans deux circonstances différentes : tantôt le gneiss, résistant aux influences atmosphériques, reste en saillie au-dessus des tufs et de la terre végétale produits par la désagrégation de couches décomposées par ces mêmes influences ; tantôt les eaux pluviales et les ruisseaux, entraînant les matières désagrégées, mettent sans cesse à nu sur les pentes des vallées le gneiss, qui tend sans cesse à se décomposer.

L'analyse de la première variété, affleurant en dalles épaisses à mica noir au nord-est de la propriété sur la rive gauche du Gabit, m'a donné les résultats suivants :

Silice	0,667
Alumine	0,132
Oxyde ferrique	0,095
Chaux (à l'état de silicate dosée sur 1 gramme)	0,032
Chaux (à l'état de carbonate dosée sur 10 grammes)	0,0000
Magnésie	0,019
Alcalis	0,019
Eau et matières organiques	0,007
Alcalis gazéifiés, matières non dosées, perte	0,029
	1,000

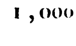
J'ai étudié ensuite deux sortes de la seconde variété, de celle qui, se décomposant incessamment sous l'influence des agents atmosphériques, est sans cesse débarrassée par l'action des eaux des parties désagrégées. La première sorte est un gneiss à mica noir peu résistant, où le feldspath est en partie pulvérulent ; la seconde, un gneiss blanc nacré, un peu plus consistant. Ces deux sortes, comme la première variété, ont été recueillies dans la région orientale

de la terre. Les résultats donnés par l'analyse sont rapportés ci-après.

	Gneiss noir.	Gneiss blanc
Silice	0,660	0,741
Alumine	0,137	0,157
Oxyde ferrique	0,098	0,000
Chaux (à l'état de silicate dosée sur 1 gramme)	0,030	0,021
Chaux (à l'état de carbonate dosée sur 10 grammes)	0,0007	0,0000
Magnésie	0,022	0,033
Alcalis	0,034	0,038
Eau	0,006	0,010
Matières non dosées, perte	0,0123	0,000
	1,000	1,000

L'examen minéralogique de ces trois sortes de gneiss montre qu'ils se composent essentiellement de feldspath et de mica avec indices de grains de quartz. Il serait donc intéressant de constater dans quelle proportion les éléments chimiques évalués ci-dessus se répartissent entre ces trois minéraux. Je crois devoir, pour le moment, laisser de côté cette recherche qui m'éloignerait de l'objet principal de ce premier Mémoire. Je me borne à consigner ici l'analyse du feldspath à porcelaine disséminé en veines nombreuses dans un gneiss de la région occidentale de la terre et qui semble s'être séparé de la masse du gneiss par une sorte de liquation.

Silice	0,628
Alumine	0,243
Oxyde ferrique	0,000
Chaux (à l'état de silicate dosée sur 1 gramme)	0,054
Chaux (à l'état de carbonate dosée sur 10 grammes)	0,0000
Magnésie	0,035
Alcalis	0,032
Eau	0,000
Matières non dosées, perte	0,008
	1,000





L'étude comparative de la terre végétale et du sous-sol faite par des moyens purement minéralogiques donne un premier aperçu des changements que produit incessamment l'action des agents atmosphériques. Les pegmatites et les granites qui n'affleurent que de loin en loin dans le tuf se trouvent dans la terre végétale en quantité beaucoup plus considérable. Ils s'accumulent en effet depuis des siècles sur le lieu même où ils ont été détachés du tuf et du gneiss, tandis que les éléments terreux qui résultent de la décomposition chimique et de la désagrégation de ces roches sont continuellement entraînés par l'action des eaux pluviales sur les pentes inférieures et trop souvent dans les ruisseaux.

La partie terreuse, qui a été seule prise comme spécimen de la terre végétale et soumise à l'analyse, se compose principalement de sable quartzeux, d'un peu de feldspath orthose, d'une argile très-ténue qui rend la terre presque imperméable à l'eau, et ensuite d'une quantité considérable de mica dont les moindres parcelles conservent un vif éclat; elle contient en un mot les éléments essentiels du gneiss, le quartz et le mica, à l'exception du feldspath à silicate calcaire qui y est remplacé par de l'argile.

L'analyse chimique comparée des terres végétales et des sous-sols confirme en tous points les conclusions fournies par le simple examen minéralogique; j'en ai consigné les résultats dans les deux tableaux suivants :

Analyses de six variétés de sols.

	1re variété	2e variété.	3e variété.	4e variété.	5e variété.	6e variété
Silice	0,700	0,740	0,645	0,740	0,685	0,705
Alumine et oxyde ferrique	0,195	0,195	0,220	0,170	0,205	0,175
Chaux (à l'état de silicate dosée sur 1 gramme)	0,008	0,009	0,015	0,014	0,007	0,007
Chaux (à l'état de carb. dosée sur 10 grammes)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0004	0,0000	0,000
Magnésie	0,019	0,005	0,012	0,011	0,015	0,02
Alcalis	0,025	0,011	0,027	0,005	0,011	0,022
Eau et matières organiques	0,045	0,040	0,060	0,040	0,070	0,053
Matières non dosées et perte	0,008	0,000	0,021	0,0196	0,007	0,015
	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Analyses de six variétés correspondantes de tufs ou sous-s

	1re variété	2e variété.	3e variété	4e variété.	5e variété.	6e variété
Silice	0,563	0,584	0,495	0,616	0,617	0,649
Alumine et oxyde ferrique	0,275	0,275	0,322	0,265	0,247	0,221
Chaux (à l'état de silicate dosée sur 1 gramme)	0,012	0,029	0,020	0,011	0,009	0,010
Chaux (à l'état de carb. dosée sur 10 grammes)	0,0008	0,0011	0,0009	0,0019	0,0012	0,001
Magnésie	0,020	0,018	0,010	00019	0,015	0,020
Alcalis	0,019	0,017	0,027	0,030	0,029	0,024
Eau et matières organiques	0,080	0,075	0,090	0,042	0,042	0,050
Matières non dosées et perte	0,0302	0,0009	0,0351	0,0151	0,0398	0,024
	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

L'un des traits les plus saillants mis en évidence par ces analyses est l'absence à peu près complète, dans la terre végétale, du carbonate de chaux, qui se trouve au contraire en quantité notable dans le tuf ou sous-sol immédiatement contigu, mais non remué par la charrue.

Pour constater l'influence exercée par les agents atmosphériques et notamment par les eaux pluviales sur la proportion de carbonate de chaux contenue dans le tuf gneissique à diverses profondeurs, j'ai extrait trois variétés de tufs d'une profondeur de 3 mètres, et j'ai recherché comparativement la proportion de chaux soluble dans l'acide faible contenue :

1° Dans le tuf conservé pendant deux ans en lieu sec;

2° Dans le même tuf exposé deux ans à l'air libre;

3° Dans la terre végétale qui se trouvait à la surface au lieu d'où le tuf a été extrait. Ces neuf recherches de chaux soluble ont été faites sur 1,0000 de matière et ont donné les quantités suivantes de chaux :

	1re VARIÉTÉ. Tuf conservé en lieu sec.	2e VARIÉTÉ. Même tuf exposé à l'air.	3e VARIÉTÉ. Terre végétale recouvrant les trois variétés.
1re variété	0,0018	0,0012	0,0000
2e variété	0,0014	0,0007	0,0000
3e variété	0,0015	0,0008	0,0000
Moyennes...	0,0016	0,0009	0,0000

Ces analyses conduisent donc aux conclusions suivantes : Le tuf extrait d'une profondeur de 3 mètres contient une proportion relativement considérable de carbonate de chaux. Ce même tuf, exposé en tas épais à l'action des eaux pluviales, sans contact avec les végétaux, perd environ la

moitié de la chaux qu'il contenait; enfin la terre végétale formée par la désagrégation de la tranche supérieure de ce tuf, parfaitement homogène, ne renferme pas une trace de chaux.

Les eaux de sources, de ruisseaux et de rivières, évaporées avec les précautions indiquées précédemment, m'ont donné les poids de résidus solides desséchés à 115° indiqués ci-après :

	Résidu total obtenu.	Résidu pour 1 litre d'eau.
Source supérieure suintant à 12 mètres au-dessous du promontoire, dite du Grand-Pré de Ligoure, sur $21^{l},560$.	gr. 2,550	gr. 0,118
Source inférieure suintant à 40 mètres au-dessous du promontoire, dite de la Boufferie, sur 19 litres.........	2,350	0,124
Source suintant à 60 mètres au-dessous du promontoire, dite du Pré-Picard, sur 12 litres....................	0,875	0,073
Ruisseau de Chevillat, au sud du promontoire, sur 21 litres............	1,830	0,087
Ruisseau du Gabit, au nord du promontoire, sur 21 litres..............	1,570	0,075
Rivière de la Ligoure, à l'est du promontoire, sur 21 litres...........	0,120	0,055

En raison de la faible quantité de matière dont je disposais pour l'analyse, j'ai dû recourir au procédé suivant. J'ai introduit $0^{gr},50$ de matière sèche dans l'appareil usuellement employé pour doser l'acide carbonique au moyen des acides forts; seulement j'ai remplacé par l'acide nitrique étendu d'un demi-volume d'eau l'acide sulfurique généralement employé. J'ai voulu prévenir ainsi l'expulsion du chlore, qui se trouve en assez grande proportion dans plusieurs résidus. Après avoir évalué le poids de l'acide carbonique, j'ai transvasé le résidu dans un ballon, j'y ai



ajouté de l'eau et j'ai fait bouillir; puis j'ai recueilli le résidu insoluble et j'ai précipité successivement de la liqueur filtrée l'oxyde ferrique avec l'alumine, puis la chaux; j'ai évaporé la liqueur à sec et j'ai calciné le résidu au rouge naissant. Après cette opération, la magnésie est restée insoluble et a été obtenue par filtration. Le mélange de nitrates alcalins a été de nouveau évaporé et calciné au rouge avec un excès d'acide sulfurique; le poids des sulfates et celui de l'acide sulfurique précipité par la baryte ont donné le poids des alcalis. J'ai directement recherché le chlore et l'acide sulfurique contenus dans la matière en opérant sur deux nouvelles doses de celle-ci.

Les deux tableaux suivants donnent les résultats obtenus pour les trois sources, les deux ruisseaux et la rivière.

Eaux de sources.

	SOURCE DU GRAND-PRÉ.		SOURCE DE LA BOUFFERIE.		SOURCE DU PRÉ-PICARD.	
	Pour 1 litre d'eau.	Pour 1,000 de résidu.	Pour 1 litre d'eau.	Pour 1,000 de résidu.	Pour 1 litre d'eau.	Pour 1,000 de résidu.
Silice	gr 0,033	0,280	gr 0,058	0,458	gr 0,029	0,394
Alumine et oxyde ferrique	0,000	0,000	0,009	0,074	0,002	0,024
Chaux	0,007	0,062	0,010	0,080	0,005	0,076
Magnésie	0,006	0,052	0,005	0,041	0,004	0,064
Alcalis	0,017	0,140	0,010	0,080	0,010	0,135
Acide chlorhydrique	0,012	0,109	0,007	0,064	0,000	0,055
Acide sulfurique	0,000	0,007	0,000	0,005	0,000	0,007
Acide carbonique	0,002	0,021	0,002	0,020	0,003	0,040
Eau combinée, matières organiques, perte	0,041	0,329	0,023	0,168	0,016	0,205
	0,118	1,000	0,124	1,000	0,073	1,000

Eaux des ruisseaux de Ligoure.

	RUISSEAU DE CHEVILLAT.		RUISSEAU DU GABIT.		RIVIÈRE DE LA LIGOU[illegible]	
	Pour 1 litre d'eau.	Pour 1,000 de résidu.	Pour 1 litre d'eau.	Pour 1,000 de résidu	Pour 1 litre d'eau	Pour [illegible] de rési[illegible]
	gr		gr		gr	
Silice.	0,029	0,328	0,019	0,250	0,016	0,[illegible]
Alumine et oxyde ferrique.	0,008	0,094	0,003	0,044	0,001	0,[illegible]
Chaux.	0,006	0,070	0,008	0,104	0,007	0,1[illegible]
Magnésie.	0,006	0,068	0,004	0,050	0,004	0,[illegible]
Alcalis.	0,013	0,150	0,010	0,140	0,009	0,1[illegible]
Acide chlorhydrique.	0,003	0,031	0,004	0,057	0,004	0,0[illegible]
Acide sulfurique.	0,001	0,010	0,000	0,008	0,000	0,0[illegible]
Acide carbonique.	0,003	0,030	0,006	0,084	0,009	0,1[illegible]
Eau, matières organiques, matières non dosées, perte.	0,018	0,219	0,021	0,263	0,003	0,22[illegible]
	0,087	1,000	0,075	1,000	0,053	1,[illegible]

Les eaux des deux puits creusés au milieu des bâtiments ruraux agglomérés et de l'habitation de Ligoure se sont montrées chargées d'une proportion de matière soluble beaucoup plus considérable que les précédentes.

J'en ai obtenu, en effet :

	Résidu total obtenu.	Résidu pour 1 litre d'eau.
	gr.	gr.
1er Puits dit du Château, sur 22^{l},560.	16,420	0,729
2e Puits dit de la Porte, sur 25^{l},450.	20,500	0,805

Disposant d'une plus grande quantité de matière, j'ai pu opérer plus régulièrement que je ne l'ai fait pour les résidus des sources et des ruisseaux; j'ai multiplié les analyses et recherché sur des doses différentes l'acide carbonique et les autres matières contenues. Sous ce rapport, les résultats

présentés ci-après offrent quelques garanties de plus que les précédents.

	PREMIER PUITS.		SECOND PUITS.	
	Pour 1 litre d'eau.	Pour 1,000 de résidu.	Pour 1 litre d'eau.	Pour 1,000 de résidu.
Silice	gr 0,036	0,050	gr 0,037	0,045
Alumine et oxyde ferrique	0,063	0,086	0,074	0,092
Chaux	0,122	0,167	0,171	0,214
Magnésie	0,035	0,048	0,065	0,081
Alcalis	0,063	0,086	0,038	0,048
Acide chlorhydrique	0,184	0,252	0,195	0,244
Acide sulfurique	0,017	0,023	0,050	0,062
Acide carbonique	0,006	0,008	0,043	0,054
Eau combinée, matières organiques, matières non dosées, perte	0,203	0,280	0,132	0,160
	0,729	1,000	0,805	1,000

Il me reste maintenant à signaler les conséquences qui me semblent se déduire des faits exposés dans les paragraphes II et III et des analyses chimiques dont je viens de rappeler les résultats.

V.

Il est difficile de concevoir un ensemble de circonstances physiques qui prêtent mieux à l'étude des modifications que les météores, et spécialement les eaux atmosphériques, exercent sur les roches qui forment l'écorce superficielle de la croûte terrestre, et spécialement sur le gneiss à feldspath efflorescent.

Le promontoire de Ligoure peut être assimilé à un vaste atelier de chimie, où le gneiss, qui forme la base du sol, est soumis à l'influence de l'atmosphère. Le tuf superficiel présente le gneiss soumis à des altérations physiques et chimi-

ques semblables à celles que produisent dans les laboratoires de chimie la pulvérisation mécanique et l'action des acides et des alcalis.

Il peut être encore assimilé à un filtre horizontal chargé de matières à analyser, à parois de gneiss non décomposé et imperméable, et sur lequel le tuf, incessamment lavé par les eaux pluviales aiguisées d'acide carbonique, cède à celles-ci les éléments que cette décomposition préalable a rendus solubles dans ce réactif. Ces eaux ainsi chargées glissent sur le gneiss et viennent au jour dans les sources qui suintent constamment sur le pourtour du promontoire.

Le gneiss est la matière première de cette élaboration chimique ; la partie soluble est contenue dans les sources et les ruisseaux, et le tuf forme le résidu insoluble. La réunion dans le même lieu de ces trois éléments offre donc pour l'étude de ce phénomène naturel des moyens d'investigation aussi complets que ceux dont on pourrait disposer en opérant dans un laboratoire.

Les conclusions intéressant l'histoire naturelle, la chimie et la physique du globe peuvent se résumer dans les propositions suivantes :

1. Le gneiss, fondement de la contrée, se compose essentiellement de feldspath anorthose à silicates alumineux, alcalins, magnésiens et calcaires et de micas sur lesquels l'eau atmosphérique et même les acides minéraux ordinaires n'exercent aucune action. L'eau et les acides faibles sont également sans action sur les minéraux qui sont le plus fréquemment subordonnées à ces deux éléments principaux, le quartz et le feldspath orthose.

2. Sous l'influence prolongée de la chaleur et des gelées, de la sécheresse et de l'humidité, et en général des agents météorologiques, le mica, le quartz et le feldspath orthose conservent leur inaltérabilité ; mais le feldspath anorthose, formé par la combinaison du silicate d'alumine avec les silicates de potasse et de soude, de chaux et de magnésie, se

décompose et perd la compacité qui maintenait les trois autres éléments réunis. La matière feldspathique vitreuse et translucide se transforme en une matière friable et opaque qui se désagrége sous le moindre effort en laissant isolés à l'état grenu le mica, le quartz et l'orthose, et en donnant une matière argilo-sableuse qui forme le fond de la terre végétale. Cette désagrégation de la roche est d'autant plus facile que le feldspath anorthose forme habituellement la majeure partie de la masse totale du gneiss.

3. Dans cette décomposition, hâtée et complétée par l'action des eaux pluviales aiguisées d'acide carbonique, les silicates qui composent l'anorthose se partagent en deux groupes : le silicate d'alumine reste insoluble dans le tuf, tandis que les éléments des silicates alcalins, magnésiens et calcaires se dissolvent dans les eaux pluviales.

4. Le carbonate de chaux, qui joue un rôle si important dans l'agriculture du district de Ligoure, manque absolument dans le gneiss non décomposé; il se trouve toujours dans le tuf en quantité appréciable, et il provient évidemment de l'action lente, mais continue de l'acide carbonique de l'air sur le silicate de chaux isolé au milieu de l'anorthose décomposé. La proportion de carbonate de chaux libre augmente avec la profondeur dans la masse du tuf formant le sous-sol, parce que les eaux saturées de carbonate de chaux dans la terre végétale et dans les couches du tuf perméable deviennent sans action sur les couches inférieures. Celles-ci sont donc un réservoir indéfini de carbonate de chaux.

5. Le carbonate ne se trouve, au contraire, qu'en proportion insensible dans la terre végétale qui compose les champs de Ligoure, ce qui paraît tenir à cette double cause, que le carbonate y est plus facilement dissous par les eaux pluviales et absorbé par les plantes cultivées.

6. L'oxyde ferrique, qui se dissout avec le carbonate de chaux quand on attaque le tuf par les acides faibles, provient

de la décomposition des traces de silicate de fer contenues dans l'anorthose, peut être de la décomposition de certains grenats, et surtout de la décomposition de la pyrite de fer, qui est visible dans le moindre fragment de gneiss non décomposé.

7. L'acide sulfurique, dont il existe des traces dans toutes les eaux du pays, provient évidemment de l'oxydation lente de la pyrite de fer contenue dans le gneiss.

8. La présence du chlore dans les eaux en quantité considérable est le seul fait qui ne s'explique pas par l'ensemble des faits que je viens de rapporter. J'ai déjà commencé à ce sujet une recherche dont j'espère pouvoir donner les résultats dans un autre Mémoire. Toutefois la présence des chlorures solubles dans des eaux provenant de terrains primitifs ne se présente pas comme un fait entièrement nouveau : ainsi M. Henry Clifton Sorby, de Sheffield, en étudiant avec un microscope à grossissement considérable les quartz associés à certaines formations granitiques de l'Écosse et du Cornouailles, a remarqué que ce minéral offrait de petites cellules, dans lesquelles il a pu distinguer des cristaux de chlorures alcalins.

9. La proportion de chlorures alcalins contenue dans les eaux des puits des métairies et de l'habitation de Ligoure me paraît être un fait local et exceptionnel. Ces puits, creusés à une profondeur de 6 mètres, sont alimentés par les infiltrations de l'eau qui imprègne le tuf environnant. Or il est évident que, dans une cour de ferme, c'est-à-dire dans un lieu où une masse de matières organiques et de débris de toutes sortes sont amoncelés depuis des siècles, les eaux trouveront plus de matière soluble que dans tout autre endroit, et offriront par conséquent, après l'évaporation, un résidu plus considérable.

Les propositions suivantes me paraissent résumer sous la forme la plus sommaire les conclusions intéressant l'agriculture des terrains primitifs de la France centrale, dans

lesquels le gneiss est dominant comme dans le Limousin.

10. Le gneiss qui constitue la base du sol dans les cantons situés au sud de Limoges, et qui présente vraisemblablement les mêmes caractères dans une grande partie du plateau central de la France, ne contient à l'état de roche solide aucune substance minérale que les végétaux puissent immédiatement s'assimiler. Il doit être par conséquent considéré comme stérile.

11. Le tuf qui se produit à la surface de cette roche par l'action des agents atmosphériques et qui, sous une épaisseur de plusieurs mètres, est souvent le fondement de la terre végétale, se délite au moindre effort et peut, par conséquent, s'incorporer facilement à celle-ci. Il est en outre tout préparé à fournir aux plantes, et même aux eaux pluviales, la silice, la potasse et la soude, la magnésie, la chaux, c'est-à-dire la majeure partie des principes minéraux nécessaires à la végétation. La chaux assimilable, en particulier, c'est-à-dire la substance qui fait le plus défaut au sol arable du plateau central, se trouve en proportion de 0,0012 dans la couche de tuf contiguë à la terre végétale et de 0,0016 dans les couches plus profondes.

12. La terre végétale remuée par la charrue, qui dans presque tous les champs du Limousin n'a guère une épaisseure supérieure à 12 centimètres, a perdu en général cette chaux assimilable, qui lui est enlevée peu à peu par les eaux pluviales et par les plantes. Cette terre alcaline n'est d'ailleurs fournie aux plantes qu'en proportion insuffisante par la décomposition lente du feldspath anorthose.

13. On peut donc accroître immédiatement, sous ce rapport, la fertilité du sol en y incorporant par des labours plus profonds, une partie du tuf inférieur. Celui-ci ne pèse jamais moins de 2000 kilogrammes par mètre cube, en sorte que sous ce volume il contient, d'après les analyses rapportées précédemment, 2^{kil},40 de chaux assimilable; un labour profond, qui entaillerait le tuf à 20 centimètres

de profondeur, incorporerait donc à la terre végétale 4800 kilogrammes de chaux assimilable par hectare. Or la quantité de chaux absorbée sur le même espace par une récolte de froment n'excédant pas 20 kilogrammes, on voit que l'amendement calcaire introduit dans ces conditions aurait une durée séculaire, s'il n'y avait pas pour le sol d'autre cause d'appauvrissement que celle qui résulte de la succession des récoltes.

14. Mais les eaux pluviales qui ne sont absorbées par ce sol peu perméable qu'en faible quantité, et qui s'échappent immédiatement des plateaux sur les déclivités contiguës, dissolvent la plus grande partie de la chaux et des autres éléments solubles. Beaucoup plus que la culture, elles tendent à épuiser le sol, et cette cause d'épuisement est d'autant plus considérable que les eaux pluviales, en raison de la rapidité de leur écoulement, entraînent une quantité considérable de matières argileuses ténues qui résultent de la décomposition de l'anorthose, et qui constituent la source de la fécondité du sol. Le principe de culture le plus essentiel dans cette contrée consisterait donc à déverser aussitôt que possible dans les prés les eaux pluviales qui sortent des champs. C'est assurément le plus sûr moyen de restituer aux terres arables les éléments de fertilité qui leur sont journellement enlevés. Il est donc à déplorer que l'état de morcellement du sol, surtout dans les banlieues de village, interdise généralement ce moyen de fertilisation, et conduise les propriétaires à laisser écouler infructueusement dans la plupart des cas les eaux des champs dans les ruisseaux.

15. En résumé, les labours profonds et le déversement immédiat sur les prés des eaux pluviales qui s'échappent des champs sont le moyen de répartir de la manière la plus avantageuse les engrais minéraux sur les sols gneissiques de la partie centrale du Limousin.

J'ai laissé à dessein de côté, dans ce Mémoire, la question délicate qui se rapporte à l'origine et à la distribution

du phosphore qui s'exporte chaque année en quantité considérable au dehors de la terre de Ligoure sous forme de froment et d'animaux. Je reprendrai ce sujet dans un travail dont je recueille maintenant les principaux éléments.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES ET THÉORIQUES

sur les figures d'équilibre d'une masse liquide sans pesanteur;

PAR M. J. PLATEAU.

SIXIÈME SÉRIE (1).

Théorie de la génération des lames liquides. — Lois qui régissent les systèmes laminaires, théorie et expériences; constitution de la mousse qui se forme sur certains liquides. — Mode de génération des systèmes laminaires. — Conditions pour qu'une charpente polyédrique donne un système laminaire parfait, un système laminaire imparfait, ou un système laminaire nul.

Dans cette série, je cherche d'abord à montrer que le développement des lames liquides est un simple résultat de la viscosité et de la cohésion, du moins tant qu'on ne considère que le fait même de ce développement, sans avoir égard au degré de facilité de sa production. Je prends un exemple fort simple, celui de la lame en forme de calotte sphérique, déterminée à la surface d'un liquide par une bulle d'air qui s'est élevée de l'intérieur de ce liquide. La

(1) *Mémoires de l'Académie de Bruxelles*, t. XXXIII. Pour les résumés des précédentes recherches, *voir* ces *Annales*, 3e série, t. XXX, p. 203; t. L, p. 97; t. LIII, p. 26; et t. LXII, p. 210.

bulle d'air ne peut approcher de la surface qu'en chassant, dans tous les azimuts autour de son sommet, les molécules liquides situées au-dessus d'elle, et il est clair que ce déplacement relatif des molécules doit être d'autant plus rapide que le sommet de la bulle est plus près de la surface; mais la viscosité oppose aux déplacements relatifs des molécules des liquides une résistance qui croît considérablement avec la vitesse de ces mêmes déplacements, de sorte que, lorsque la distance entre le sommet de la bulle d'air et la surface est devenue très-petite, les mouvements moléculaires dont il s'agit ne peuvent plus s'effectuer avec une rapidité correspondante à celle de l'ascension de la bulle. Dès lors, pour que l'air qui constitue la bulle continue à monter et passe au-dessus du niveau du liquide, il faut évidemment ou que ce liquide se déchire, ou qu'il soit soulevé. Or on ne peut plus douter, depuis les belles recherches de MM. Donny et Henry, que la cohésion des liquides ne soit du même ordre que celle des solides; la couche liquide qui, au moment où nous considérons le phénomène, sépare encore le sommet de la bulle d'air de la surface, présente donc, bien que très-mince, une résistance beaucoup trop grande pour que la rupture ait lieu; cette couche est conséquemment soulevée, c'est-à-dire qu'il se développe une lame.

Je fais voir qu'après la terminaison du phénomène cette lame constitue nécessairement une portion de sphère, mais qu'elle ne peut jamais atteindre un hémisphère complet; seulement elle en approche d'autant plus qu'elle est plus grande. Je vérifie ce dernier résultat par l'expérience : je constate que lorsque la bulle d'air est très-petite, lorsqu'elle n'a, par exemple, que 1 millimètre de diamètre, la lame qu'elle détermine à la surface du liquide n'est qu'une portion très-minime de la sphère à laquelle elle appartient, qu'à mesure que le volume d'air est plus grand, la calotte sphérique s'éloigne de moins en moins d'un hémisphère, et que lorsque le diamètre de sa base excède 3 centimètres envi-

ron, l'œil juge cette lame hémisphérique. Dans ce qui suit, je supposerai toujours les lames de ce genre assez grandes pour qu'on puisse les regarder comme hémisphériques.

Quand deux hémisphères laminaires formés à la surface d'un liquide viennent à se toucher par leurs bases, tout le monde sait qu'ils se pénètrent plus ou moins, mais de manière que les portions d'air qu'ils emprisonnent respectivement demeurent séparées par une lame ou cloison liquide. Je montre que cette cloison constitue également une portion de sphère, dont la courbure est en général différente de celles des deux premières lames. Partant du principe que la pression exercée par une lame de courbure sphérique sur l'air qu'elle emprisonne est en raison inverse du rayon de cette lame, et désignant par ρ, ρ' et r les rayons respectifs de la plus grande lame, de la plus petite et de la cloison, j'arrive à la formule

$$r = \frac{\rho\rho'}{\rho - \rho'},$$

qui donne le rayon de la cloison, quand on connaît ceux des deux lames.

Pour compléter l'étude d'un pareil assemblage, il ne reste plus qu'à trouver sous quels angles les deux lames et la cloison se joignent. Pour cela, je fais d'abord remarquer que les lames liquides ne peuvent se rencontrer sous des angles à arêtes linéaires : la continuité exige qu'il se forme, tout le long de la ligne de rencontre de nos trois lames, une petite masse à surfaces fortement concaves dans le sens perpendiculaire à cette même ligne. Avec l'eau de savon ou le liquide glycérique, la petite masse est beaucoup trop ténue pour que l'œil puisse en distinguer les courbures transversales ; mais on les voit fort bien dans les systèmes laminaires obtenus avec de l'huile au sein du liquide alcoolique, comme je l'ai indiqué dans ma deuxième série. Cela posé, cette petite masse doit avoir par elle-même son équilibre de

figure; or ses courbures transversales étant énormes relativement à la courbure longitudinale, on peut négliger l'influence de cette dernière, et raisonner comme si la petite masse était droite; mais dans ce cas l'équilibre capillaire exige visiblement que les courbures transversales des trois petites surfaces soient identiques, ce qui entraîne l'égalité des angles entre les trois lames; ainsi ces trois lames aboutissent les unes aux autres sous des angles de 120°.

On peut aussi partir de cette égalité pour déterminer le rayon de la cloison en fonction de ceux des deux autres lames, et l'on retombe alors sur la formule donnée plus haut.

Si l'on suppose qu'un troisième hémisphère laminaire vienne s'accoler aux deux autres, l'ensemble contiendra nécessairement trois cloisons et celles-ci devront, aussi d'après le même principe, se joindre sous des angles de 120°.

De cette valeur commune des angles sous lesquels se joignent toutes les lames dont il s'agit, je déduis une construction graphique simple de la base du système formé au moyen de deux ou de trois hémisphères et de leur cloison, quand on se donne d'avance les rayons que prennent ces hémisphères après leur pénétration partielle.

Je vérifie cette construction par l'expérience suivante : La base en question étant tracée en traits épais sur un papier, et celui-ci étant placé sur une table, on le recouvre d'une plaque de verre mince, dont on mouille la face supérieure avec du liquide glycérique, puis on dépose sur cette plaque soit deux, soit trois bulles du même liquide, audessus des portions de circonférences qui représentent les bases respectives des hémisphères accolés, et ces bulles s'arrangent aussitôt en système cloisonné; enfin, par une petite manœuvre que je décris dans ce Mémoire, on modifie successivement les diamètres respectifs des hémisphères accolés, et lorsque ces diamètres sont devenus égaux à ceux du dessin, la base tout entière du système réalisé se superpose

exactement à ce dessin; or la construction de ce dernier étant fondée sur l'égalité des angles sous lesquels les lames se joignent entre elles, il résulte de la superposition ci-dessus que cette égalité est bien réelle.

Dans les systèmes que nous venons d'examiner, une même arête ne joint que trois lames, et, dans celui qui est formé de trois hémisphères accolés, il y a quatre arêtes aboutissant à un même point, savoir celle qui unit les trois cloisons et celles qui unissent les trois hémisphères deux à deux. Or, ainsi que je l'ai avancé (cinquième série), dans les systèmes laminaires formés à l'intérieur des charpentes en fil de fer, il n'y a jamais non plus que trois lames aboutissant à une même arête liquide, et quatre arêtes liquides aboutissant à un même point; ce sont donc là deux lois générales des assemblages laminaires.

Je cherche par l'expérience d'où peuvent dépendre ces lois, et j'arrive à la conclusion que tout système laminaire d'équilibre dans lequel plus de trois lames aboutissent à une même arête liquide ou plus de quatre arêtes liquides à un même point liquide, est un système instable. Voici deux de mes expériences sur ce sujet.

1° Si l'on construit une charpente en fil de fer formée de l'ensemble de deux carrés qui se coupent à angle droit par les milieux de deux côtés opposés, et si l'on imagine chaque carré occupé par une lame plane, ces lames se couperont suivant une arête liquide droite joignant les deux points d'intersection des arêtes solides; le système ainsi composé sera évidemment, à cause de sa parfaite symétrie, un système d'équilibre; mais l'arête liquide unira quatre lames. Or, quand on retire une semblable charpente du liquide glycérique, on ne la trouve jamais occupée par le système ci-dessus; dans celui qui se produit, il y a deux arêtes liquides courbes partant des deux points d'intersection des fils solides et limitant une lame plane, tandis qu'à chacune de ces mêmes arêtes viennent s'attacher deux lames courbes

centre et joignant les lames qui portent des fils solides, les égalités dont il s'agit se montrent d'elles-mêmes l'une et l'autre, à cause de la parfaite symétrie de l'ensemble.

Au nombre des arêtes liquides du second système, c'est-à-dire de celui du prisme triangulaire, il y en a une qui va d'un point liquide à un autre point liquide, et dont la longueur peut ainsi être aisément mesurée au cathétomètre; or, d'après les dimensions préalablement mesurées des fils solides de ma charpente et la valeur théorique ci-dessus des angles entre les arêtes liquides, j'avais trouvé, par un calcul simple, que la longueur de l'arête en question devrait être de $42^{mm},44$, et la mesure au cathétomètre a donné $42^{mm},37$. dont la différence avec la première est négligeable.

Le troisième système, celui de l'octaèdre régulier, contient six quadrilatères égaux dans l'un quelconque desquels l'une des diagonales se prête facilement à la mesure du cathétomètre; or, en partant encore des dimensions de ma charpente et de la valeur théorique des angles entre les arêtes liquides, j'avais déduit du calcul, pour la longueur de cette diagonale, $23^{mm},16$, et la mesure directe a donné $23^{mm},14$; la différence est, on le voit, plus minime encore que dans le cas précédent.

Les systèmes laminaires des autres charpentes, c'est-à-dire ceux qui contiennent des lames courbes et conséquemment des arêtes liquides courbes, vérifient aussi, quoique d'une manière moins nette, l'égalité des angles sous lesquels ces arêtes aboutissent à un même point liquide. Citons quelques exemples. En premier lieu, dans le système de la charpente cubique, il y a, comme je l'ai dit plus haut, une lamelle quadrangulaire; or les angles de celle-ci devant être, d'après ce qui précède, de $109°$ et une fraction, il faut évidemment que les côtés soient légèrement convexes vers l'extérieur, et c'est, en effet, ce que montre le système réalisé. En second lieu, le système laminaire de la charpente

prismatique hexagonale contient, en son milieu, une lame hexagonale ; or les angles d'un hexagone régulier à côtés rectilignes étant de 120°, c'est-à-dire notablement supérieurs à 109°, il faut que les côtés de la lame soient concaves, et c'est encore ce que montre le système réalisé. Enfin le système de la charpente prismatique pentagonale présente, en son milieu, une lame pentagonale, et comme les angles d'un pentagone régulier à côtés droits sont de 108°, c'est-à-dire très-voisins de 109°, les côtés de la lame en question ne pourront manifester de courbure sensible à l'œil, et c'est aussi ce qu'on observe.

Les lois précédentes étant ainsi bien établies, j'en fais l'application à un autre genre d'assemblage laminaire, savoir à la mousse qui se forme sur certains liquides, tels que le vin de Champagne, la bière, etc. Cette mousse est, chacun le sait, composée d'une foule de lamelles ou cloisons qui emprisonnent entre elles de petites portions de gaz; conséquemment, bien que tout y semble régi par le hasard, elle doit être soumise aux lois en question ; ainsi ses innombrables cloisons se joignent nécessairement partout trois à trois, et sous des angles égaux, et toutes ses arêtes se distribuent de manière qu'il y en ait toujours quatre aboutissant à un même point, en y faisant des angles égaux. Je vérifie ces conclusions par l'expérience, du moins quant aux nombres respectifs des lames à une même arête et des arêtes à un même point, en insufflant de l'air sous la surface du liquide glycérique, et en produisant ainsi, au-dessus de ce liquide, un édifice cloisonné à grands compartiments, comme le font les enfants avec de l'eau de savon. La constitution d'un semblable édifice est évidemment la même que celle de la mousse, mais la grandeur des cloisons qui le composent permet à l'œil d'en explorer l'intérieur.

Je reviens ensuite aux systèmes laminaires des charpentes en fil de fer. Une autre loi que j'ai énoncée dans la cinquième série consiste en ce que, dans ces systèmes, chaque

lame constitue une surface à courbure moyenne nulle. Toutes ces lames, en effet, sont en contact par leurs deux faces avec l'atmosphère libre, et dès lors évidemment ne peuvent exercer aucune pression sur l'air ni dans un sens, ni dans l'autre; or, d'après ce qui a été démontré dans la cinquième série, cette condition exige encore qu'en chaque point des lames dont il s'agit, la courbure moyenne soit nulle. Il serait difficile de vérifier cette loi d'une manière précise par l'observation; mais on constate du moins que toutes les fois qu'une lame présente une courbure dans une direction, elle en présente une opposée dans la direction rectangulaire.

J'ai énoncé encore, dans la cinquième série, deux dernières lois, dont j'examine aussi les causes dans le Mémoire actuel; mais comme elles sont de moindre importance, je n'en parlerai pas ici.

Enfin j'étudie, également par la théorie et l'expérience, la manière dont s'engendrent les systèmes laminaires des charpentes. Je me bornerai ici à un seul exemple, savoir à celui de la génération du système du prisme hexagonal, quand on retire la charpente du liquide en tenant l'axe du prisme vertical. Au moment où la base inférieure va sortir du liquide, le système se compose simplement de six lames planes occupant respectivement les six faces latérales du prisme, et l'on conçoit, en effet, que ces lames ne doivent avoir aucune tendance à rentrer vers l'intérieur de la charpente, puisqu'elles font précisément entre elles deux à deux l'angle de 120° que forment toujours deux lames appartenant à un même système. Quand la base inférieure émerge, elle demeure d'abord unie à la surface du liquide par une lame, qui bientôt se resserre du bas, se ferme en se séparant du liquide, et va, sous la forme plane, occuper la base en question; mais alors cette lame plane faisant des angles droits avec celles qui remplissent les faces latérales, ne peut rester en cet état : aussi la voit-on monter entre les autres,

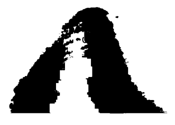
qu'elle plie en deux en les tirant à elle, et en diminuant ainsi d'étendue; en même temps se développent six autres lames partant des fils solides verticaux et aboutissant aux arêtes liquides qui unissent les premières deux à deux; enfin l'équilibre s'établit quand la lame hexagonale montante a atteint le milieu de la hauteur du prisme.

Cette étude de la génération des systèmes laminaires de charpentes me conduit à les ranger en trois classes, savoir les systèmes laminaires *parfaits*, les systèmes laminaires *imparfaits*, et les systèmes laminaires *nuls*.

Les premiers sont ceux dans lesquels chaque fil solide ne sert d'origine, dans toute sa longueur, qu'à une seule lame. Je les nomme parfaits, parce que toutes les lames y sont dépendantes les unes des autres dans toute leur étendue, et que celles des arêtes liquides qui ont une de leurs extrémités sur la charpente, partent des sommets mêmes de cette dernière. Sauf quelques rares exceptions, ces systèmes se produisent dans les charpentes de tous les polyèdres dont tous les angles dièdres sont moindres que 120° : par exemple, dans les charpentes du tétraèdre, de l'octaèdre, du cube, etc.

Dans certains systèmes, il y a des parties des fils solides de la charpente qui servent à la fois d'origine à deux portions de lames. Ce sont les systèmes de la seconde classe; ils sont imparfaits, parce que les portions de lames dont il s'agit sont rendues indépendantes l'une de l'autre par le fil solide qui les sépare. Tels sont, par exemple, les systèmes des prismes dont le nombre des faces latérales excède six.

Enfin, avec d'autres charpentes, on n'obtient jamais que des lames planes occupant respectivement toutes les faces du polyèdre moins une : ce sont les systèmes de la troisième classe; je les appelle nuls, parce que toutes les lames qui les composent sont rendues indépendantes les unes des autres dans toute l'étendue de leurs contours par les fils solides de la charpente. J'ai dit que l'une des faces demeure



vide ; c'est qu'il faut nécessairement une ouverture pour donner entrée à l'air. Ces systèmes nuls se forment dans les charpentes de tous les polyèdres dont tous les angles dièdres sont notablement supérieurs à 120° ; je citerai comme exemple la charpente de l'icosaèdre régulier.

Je termine le Mémoire en annonçant que, dans une série ultérieure, j'examinerai les systèmes laminaires des charpentes sous un point de vue différent ; je ferai voir alors que chacun de ces systèmes se dispose de manière que la somme des surfaces de ses lames soit un minimum.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur une combinaison d'hydrogène et de fer ; par MM. J.-A. Wanklyn et L. Carius (1).

Lorsqu'on fait réagir l'iodure ferreux sur le zinc-éthyle, il se forme de l'iodure de zinc, du gaz éthylène et de l'*hydrure de fer* :

$$Fe^2I^2 + Zn(G^2H^5)^2 = ZnI^2 + Fe^2H^2 + 2(G^2H^4).$$

Pour se procurer l'iodure ferreux, on chauffe de la limaille de fer rapidement au rouge dans un creuset de porcelaine et on y projette de l'iode, d'abord en petite quantité et seulement pour empêcher l'oxydation du métal,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXX, p. 69 (nouvelle série, t. XLIV) ; octobre 1861.

et en plus grande quantité dès que la température a atteint le rouge. Ce n'est qu'à cette température que la combinaison s'effectue. La masse fondue au rouge vif paraît renfermer un periodure. Du moins elle présente ce phénomène singulier de laisser dégager des vapeurs d'iode dès qu'elle se refroidit au-dessous du rouge. Après le refroidissement, il reste une masse grise lamellaire, qui est l'iodure ferreux pur.

Lorsqu'on ajoute du zinc-éthyle étendu de son volume d'éther à de l'iodure ferreux placé dans un tube, sous une couche d'éther, il se manifeste aussitôt un vif dégagement de gaz, et la température du mélange s'élève de quelques degrés. On peut modérer la réaction en plongeant le mélange dans la glace; cependant le dégagement de gaz est toujours abondant. Ce gaz renferme une portion notable d'éthylène (dans trois expériences, on a trouvé 64,95, 71,23 et 89,6 pour 100 de gaz éthylène). Ce qui reste après l'absorption de l'éthylène par l'acide sulfurique fumant est un mélange d'éthyle, d'hydrure d'éthyle et d'hydrogène.

Le résidu qui reste dans le tube, la réaction étant terminée, présente les réactions suivantes, après avoir été bien lavé avec de l'éther. C'est une poudre noire qui ressemble au fer métallique et qui dégage de l'hydrogène pur lorsqu'on la chauffe doucement. Cette décomposition, facile par la chaleur, explique la présence de l'hydrogène dans le mélange gazeux dont il a été question plus haut.

A l'abri de l'humidité, elle peut se conserver sans altération. Mais lorsqu'on y ajoute de l'eau, il se dégage immédiatement de l'hydrogène pur. Il se forme en même temps de l'oxyde ferreux.

L'acide chlorhydrique décompose l'hydrure de fer avec dégagement d'hydrogène et formation de chlorure ferreux. On s'est assuré que l'hydrogène qui se dégage dans cette

réaction provient de l'acide chlorhydrique et de l'hydrure de fer (1).

La composition exacte de l'hydrure de fer n'a pas pu être déterminée.

Sur une nouvelle base organique, l'aribine; par M. Rieth (2).

Ce corps a été extrait par M. Rieth de l'écorce de l'*Arariba rubra*, arbre qui croît dans les forêts vierges du Brésil oriental. Cet arbre se rapproche, d'après M. Martius, des Cinchonées. L'écorce est caractérisée par une couleur rouge des parties internes et est employée par les Indiens pour teindre la laine en rouge. On en a retiré un nouvel alcaloïde, qui a reçu le nom d'*aribine*.

Voici le procédé qui a été employé.

L'écorce, divisée en petits fragments, a été mise en digestion à plusieurs reprises avec de l'eau acidulée d'acide sulfurique. Les liqueurs réunies ont été filtrées, évaporées au dixième de leur volume, neutralisées presque complétement par le carbonate de soude et précipitées par un excès d'acétate de plomb. Après filtration, la solution a été précipitée par l'hydrogène sulfuré; le sulfure de plomb entraîne ce qui reste de la matière colorante. Dans la liqueur filtrée l'aribine a été séparée, à l'état impur et sous forme d'un coagulum brun clair, par le carbonate de soude.

Toute la masse ayant été agitée avec de l'éther, celui-ci a dissous la base et s'est rassemblé à la surface; le liquide aqueux inférieur a été épuisé à plusieurs reprises par l'é-

(1) Cette dernière propriété rappelle une propriété analogue de l'hydrure de cuivre. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., t. XI, p. 251.)
(A. W.)

(2) *Nachrichten von G. A. Universität und der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Goettingen* (1861, 14 août) et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXX, p. 247 (nouvelle série); t. XLIV, p. 247; novembre 1861.

ther, et les liqueurs éthérées réunies ont été agitées avec de l'acide chlorhydrique qui en a extrait l'aribine; la plus grande partie de la matière colorante est restée en dissolution dans l'éther. Le chlorhydrate d'aribine étant insoluble dans un excès d'acide chlorhydrique concentré, on a pu séparer ainsi ce sel à l'état cristallin. En le dissolvant dans l'eau et en traitant la solution par le carbonate de soude, on précipite la base qui est purifiée par des cristallisations répétées dans l'éther.

L'aribine forme des cristaux incolores appartenant à deux types, suivant qu'ils renferment ou qu'ils ne renferment pas d'eau de cristallisation. Anhydre, elle cristallise en octaèdres rhomboïdaux assez volumineux; hydratée, elle forme des prismes longs, minces, souvent creux et s'effleurissant à l'air.

Du sein de la solution éthérée bouillante elle se dépose à l'état anhydre; elle est hydratée et renferme 29,03 p. 100 d'eau (16 équivalents), lorsqu'elle se dépose par l'évaporation spontanée de l'éther. Sa saveur est très-amère, quoiqu'elle soit très-peu soluble dans l'eau. Elle possède une réaction alcaline. Elle fond à 229° sans décomposition. Sèche, elle absorbe l'acide chlorhydrique avec dégagement de chaleur. Le chlorhydrate cristallise en prismes brillants, solubles dans l'eau, insolubles dans l'acide chlorhydrique. Les alcalis précipitent la base sous forme d'une substance blanche qui devient bientôt cristalline, surtout lorsqu'on chauffe. Le chlorure de platine forme avec le chlorhydrate un sel double cristallin. L'acide tannique ne précipite pas la base.

Chose remarquable, l'aribine ne renferme pas d'oxygène; sa composition est exprimée par la formule

$$C^{46}H^{20}Az^{4}.$$

Elle offre par conséquent le premier exemple d'une base organique naturelle non oxygénée et solide.

Synthèse des acides succinique et pyrotartrique; par M. Maxwell Simpson (1).

On sait déjà par une communication antérieure de M. Simpson (2) que ce chimiste a réussi à transformer le cyanure d'éthylène en acide succinique, sans être parvenu cependant à obtenir le premier corps à l'état de pureté. Aujourd'hui il fait connaître les propriétés du cyanure d'éthylène d'une manière plus précise et plus détaillée qu'il ne l'avait fait auparavant.

Le cyanure d'éthylène est une substance solide et cristalline, colorée légèrement en brun. Il fond à 37° et possède une densité de 1,023 à 45°. Il est neutre aux papiers réactifs et possède un goût âcre et désagréable. Le potassium le décompose avec formation de cyanure de potassium. Sa solution aqueuse n'est pas précipitée par le nitrate d'argent. Chauffé avec l'acide nitrique ou chlorhydrique, il donne de l'acide succinique et du nitrate ou chlorhydrate d'ammoniaque. Le cyanure d'éthylène forme avec le nitrate d'argent une combinaison cristalline soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais insoluble dans l'éther et qui renferme $C^4H^4Cy^2, 4(AgAzO^6)$. Ce corps fond lorsqu'on le chauffe et fait explosion comme la poudre à canon.

Cyanure de propylène et synthèse de l'acide pyrotartrique. — On obtient le cyanure de propylène en chauffant au bain-marie un mélange de 2 molécules de cyanure de potassium avec 1 molécule de bromure de propylène et une quantité considérable d'alcool. A la température ordinaire, c'est un liquide neutre, doué d'un goût âcre, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il distille entre 277° et 290° en se décomposant partiellement. Le potassium l'attaque avec formation de cyanure de potassium. Le nitrate d'argent en solution aqueuse ne l'attaque pas. Chauffé avec de la potasse, il fournit de l'ammoniaque et un acide. Sa compo-

(1) *Proceedings of the Royal Society*, t. XI, p. 190; avril 1861.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXI, p. 224.

sition est exprimée par la formule

$$C^6H^6Cy^2.$$

Pour le convertir en acide pyrotartrique, on mélange le cyanure de propylène avec une fois et demie son volume d'acide chlorhydrique concentré, et on le chauffe au bain-marie dans un tube scellé. Par le refroidissement le contenu du tube se prend en une masse cristalline que l'on sèche et que l'on dissout dans l'alcool absolu. Après avoir chassé l'alcool par l'évaporation, on fait cristalliser le résidu dans l'eau. On obtient ainsi une substance cristalline incolore, très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, douée d'un goût acide et agréable, fusible à quelques degrés au-dessus de 100° et possédant la composition et les propriétés de l'acide pyrotartrique. L'équation suivante explique la formation de cet acide dans ces circonstances :

$$\underbrace{C^6H^6Cy^2}_{\text{Cyanure de propylène.}} + 2HCl + 8HO = \underbrace{C^{10}H^8O^8}_{\text{Acide pyrotartrique.}} + 2AzH^4Cl.$$

Il est à remarquer que l'acide pyrotartrique se trouve vis-à-vis du propylglycol dans la même relation que l'acide butyrique à l'égard de l'alcool propylique :

$$\underbrace{C^6H^8O^4}_{\text{Propylglycol.}}, \qquad \underbrace{C^6H^8O^2}_{\text{Alcool propylique.}},$$

$$\underbrace{C^{10}H^8O^6}_{\text{Acide pyrotartrique.}}, \qquad \underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{Acide butyrique.}}.$$

Les expériences précédentes mettent aussi hors de doute l'homologie de l'acide pyrotartrique avec l'acide succinique.

M. Simpson se propose de rechercher si l'on peut obtenir une série d'acides isomères avec les acides de la série succinique, en partant des cyanures des radicaux diatomiques des aldéhydes, tels que le cyanure d'éthylidène $C^4H^4Cy^2$. Il cherchera ainsi à obtenir les cyanures des radicaux triatomiques.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Note sur la transmission de la chaleur rayonnante à travers l'air humide et sur les propriétés hygrométriques du sel gemme; par M. Magnus (1).

M. Tyndall a signalé une énorme différence entre les pouvoirs absorbants de l'air humide et de l'air sec pour la chaleur rayonnante, et s'est cru autorisé par ses expériences à affirmer que le pouvoir absorbant de l'atmosphère terrestre est presque entièrement dû aux éléments accidentels et spécialement à la vapeur d'eau qu'elle contient (2). Dans une lettre à sir John Herschel insérée récemment au *Philosophical Magazine* (numéro de novembre 1861), il a maintenu l'exactitude de ses assertions, malgré les résultats contraires obtenus par M. Magnus, et a cité quelques nouvelles observations à l'appui.

De son côté, M. Magnus a de nouveau comparé à diverses reprises, par les méthodes qui lui sont propres (3), le pouvoir absorbant de l'air sec et de l'air humide, sans découvrir jamais la plus légère différence. En présence de cette contradiction, il a étudié la méthode de M. Tyndall, et n'a pas tardé à se convaincre qu'elle est sujette à de graves difficultés. Le sel gemme en effet absorbe très-facilement l'humidité de l'air saturé de vapeur d'eau et se couvre d'une couche d'eau salée qui peut devenir assez sensible pour se

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXIV, p. 635; janvier 1862.
(2) Voy. *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIII, p. 492.
(3) Voy. *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXII, p. 499.

détacher du sel sous forme de gouttes. Si l'on place dans une position inclinée une plaque de sel gemme et une plaque de verre l'une à côté de l'autre sous une cloche de verre qui recouvre un vase plein d'eau, on voit bientôt des gouttelettes liquides tomber du bord inférieur de la plaque de sel gemme, sans que la plaque de verre manifeste rien de pareil. L'expérience réussit parfaitement à la température de 10° à 25° centigrades, l'eau ayant la même température que l'air de la cloche. Elle réussit également bien avec des plaques de toute provenance et avec des plaques de sel marin cristallisé. Dans l'air sec l'eau s'évapore et le sel se dessèche assez promptement.

Or Melloni a trouvé qu'une couche d'eau pure de 1 millimètre d'épaisseur arrête complétement tous les rayons qui proviennent d'une source de chaleur obscure et les $\frac{94}{100}$ des rayons émis par une spirale de platine incandescente. Suivant le même expérimentateur, une dissolution saturée de sel marin laisse passer une proportion des rayons émis par la lampe d'Argand supérieure seulement de $\frac{1}{11}$ à celle que transmet l'eau pure. Suivant M. Franz la différence est de $\frac{1}{9}$. On n'a pas fait d'expériences directes sur le pouvoir absorbant d'une dissolution de sel marin pour les rayons émis par une source de chaleur à la température de 100°, mais on ne saurait douter qu'il ne soit très-considérable. On peut donc penser que lorsqu'on enferme de l'air humide dans un tube terminé par des plaques de sel gemme, la couche mince de dissolution qui se forme à la surface de ces plaques est la cause principale des effets d'absorption observés.

Pour examiner l'influence de cette cause d'erreur, M. Magnus a pris un tube de verre de 1 mètre de long, fermé à ses deux extrémités par deux plaques de sel gemme

anglais de 12 millimètres d'épaisseur. On l'a rempli d'abord d'air sec, en prenant les précautions usitées pour dessécher complétement les parois du tube et les plaques, et on a observé l'action exercée au travers de ce tube sur une pile thermo-électrique par le rayonnement d'un vase noirci rempli d'eau bouillante. On a fait ensuite traverser le tube par un courant d'air qui s'était chargé de vapeur d'eau en passant sur de la pierre ponce humide. A peine une petite quantité d'air humide a-t-elle touché les plaques, que l'absorption est devenue plus sensible, et bientôt il n'est plus passé que le quart de la chaleur primitivement transmise. Les plaques de sel retirées de l'appareil ont été chargées d'humidité sur leur surface intérieure. Aucun effet semblable n'a eu lieu avec des plaques de verre.

M. Magnus n'a jamais pu par ce procédé obtenir des effets d'absorption aussi considérables que ceux que rapporte M. Tyndall. Il ne prétend pas d'ailleurs que la cause d'erreur qu'il a signalée soit la véritable explication des résultats obtenus par ce savant physicien. Il a voulu simplement montrer les difficultés inhérentes à la question et au procédé.

Exposé historique des travaux relatifs aux variations non périodiques du magnétisme terrestre; par M. le général Sabine (1).

Communiqué à la Société Royale de Londres, le 15 novembre 1860.

La connaissance du magnétisme terrestre et particulièrement de ses variations non périodiques a accompli depuis une vingtaine d'années

(1) *Philosophical Magazine.*

de remarquables progrès. Nous n'avons pas jugé qu'il fût possible de rendre compte aux lecteurs de ces *Annales* des longues et minutieuses discussions d'observations par lesquelles les faits nouveaux ont été successivement établis, mais nous saisissons l'occasion qui s'offre à nous de leur en présenter une esquisse générale, en reproduisant l'aperçu historique par lequel le savant qui a le plus contribué à ces progrès, M. le général Sabine, a terminé une de ses communications à la Société Royale de Londres. C'est dans les *Transactions* de cette Société depuis vingt ans qu'on peut trouver la preuve détaillée des faits résumés par M. Sabine dans l'exposé qui va suivre.

Avant la fondation de l'Association magnétique allemande et la publication de son premier rapport annuel en 1857, notre connaissance des *perturbations magnétiques accidentelles* ou *orages magnétiques* se bornait à savoir qu'à des époques dont le retour ne semblait pas régulier il survenait des agitations ou perturbations extraordinaires de l'aiguille aimantée, qui dans certains cas avaient été reconnues *contemporaines* en divers points éloignés du continent européen et s'étaient montrées accompagnées d'aurores boréales, aperçues soit aux lieux mêmes où l'on avait constaté les perturbations, soit à la même époque en d'autres lieux. L'opinion qui semble avoir généralement prévalu à cette époque voyait dans l'aurore boréale et dans les perturbations magnétiques des phénomènes de même genre, ayant probablement leur origine dans les dérangements de l'atmosphère ou liés au moins de quelque façon avec les perturbations de l'équilibre atmosphérique. On les classait en conséquence parmi les *phénomènes météorologiques* et on supposait qu'elles n'avaient qu'une étendue et une influence locales, quoique parfois très-considérables.

Le but spécial de l'Association magnétique allemande fut de soumettre les *perturbations magnétiques irrégulières* (c'est ainsi qu'on les appelait alors, par opposition aux variations régulières, séculaires ou périodiques) à une étude plus attentive, au moyen d'un système d'observations

simultanées, exécutées en divers lieux de l'Allemagne. Dans cette vue on convint de prendre chaque année six jours pour observer avec la plus grande précision la direction de l'aiguille de déclinaison, par des méthodes nouvelles, de cinq minutes en cinq minutes pendant vingt-quatre heures de suite; les instruments météorologiques ordinaires devaient être observés en même temps. Les horloges de chaque station furent réglées sur le temps moyen de Gœttingue (c'est à Gœttingue que l'Association avait pris naissance), et les observations furent ainsi rendues strictement simultanées. La profonde considération qu'on avait pour les hommes éminents (MM. Gauss et Wilhelm Weber) qui avaient formé le plan de l'Association, lui assura une coopération étendue, non-seulement en Allemagne, mais dans une assez grande partie de l'Europe. Les observations aux *jours-époques* (c'est ainsi qu'on désignait les six jours d'observations simultanées) furent continuées jusqu'en 1841 et furent toutes transmises à Gœttingue pour y être comparées et coordonnées.

Les principaux résultats de cette grande entreprise ont été publiés dans des ouvrages bien connus de tous ceux qui s'occupent de l'étude du magnétisme. On peut les résumer comme il suit : On reconnut que les phénomènes étudiés revenaient accidentellement et sans régularité; qu'ils avaient lieu en même temps et partout dans toute l'étendue du territoire des observations; que la correspondance se soutenait de la manière la plus complète et la plus surprenante non-seulement dans les grandes oscillations, mais dans presque toutes les plus petites; en sorte que, comme le disent MM. Gauss et Weber, « il ne restait en réalité rien qu'on pût légitimement attribuer à des causes *locales*. »

On arriva à des conclusions également positives au sujet de la connexion qu'on avait précédemment imaginée entre les perturbations magnétiques et les dérangements de l'atmosphère ou quelque état météorologique particulier.

Aucune influence appréciable quelconque ne parut être exercée sur l'aiguille par les ouragans ou même par les orages, même les plus rapprochés.

La correspondance des mouvements simultanés de l'aiguille de déclinaison, manifestée d'une manière si frappante dans une étendue aussi considérable, était plus remarquable toutefois sous le rapport du *sens* des variations que sous le rapport de leur grandeur. Les perturbations en différentes stations et même, on le dit expressément, à toutes les stations, coïncidèrent exactement, même les plus faibles, quant à l'époque et à la direction, mais se présentèrent *avec des grandeurs très-différentes*. Ainsi on remarqua en général que la plupart des anomalies étaient plus faibles aux stations méridionales qu'aux stations septentrionales; la différence excédait celle qu'on aurait pu attribuer aux variations de la force directrice constante antagoniste aux perturbations (la force horizontale terrestre qui est plus grande dans le midi que dans le nord de l'Europe). La généralité du phénomène conduisait à cette conséquence inévitable, qu'en Europe l'énergie de la force perturbatrice devait être regardée comme d'autant moindre qu'on avançait davantage vers le sud.

Une comparaison attentive et minutieuse des mouvements simultanés observés en des stations très-voisines l'une de l'autre conduisit à cette conclusion ultérieure également donnée comme inévitable, « qu'on devait admettre l'action contemporaine de diverses forces, probablement tout à fait indépendantes les unes des autres et ayant des origines très-différentes, les effets de ces diverses forces étant combinés dans des proportions diverses aux divers lieux d'observation suivant la situation de ces lieux par rapport aux sources d'où procédaient les perturbations (1) ». La difficulté de

(1) *Resultate aus den Beobachtungen des magnetischen Vereins*; année 1836, page 99.

[redacted] se présentent ainsi à [redacted] èrement reconnue, et le [redacted] de l'initiale de Gauss [redacted] e sera un triomphe pour [redacted] uture on réussit à mettre [redacted] tions de ces combinaisons [redacted] les diverses forces dont [redacted] et à assigner l'origine et [redacted] (1). »

[redacted] stion lorsque la Société Royale [redacted] Le rapport du Comité de Phy- [redacted] objets) pour servir de guide aux [redacted] établis par le gouvernement pour [redacted] autre des colonies britanniques, [redacted] dessein proposé dans ce rapport [redacted] portante du dessein de l'Associa- [redacted] ue et une extension de ses recher- [redacted] loignés du globe. Les observations [redacted] pour la plupart restreintes à un [redacted] écessaires à une étude complète du [redacted] Lorsque l'Association magnétique [redacted] la déclinaison était le seul élément [illegible] possession d'un appareil capable de [illegible] avec une précision suffisante. Afin [illegible] n outre les variations d'intensité de [illegible] M. Gauss construisit en 1837 son [illegible] e, qui fut employé à Gœttingue et [illegible] d'autres stations allemandes, concur- [illegible] nomètre aux époques d'observation [illegible] tes. Mais un appareil correspondant [illegible] faisait encore complétement défaut; [illegible] areil de ce genre joint au magnéto- [illegible] e détermination n'était possible des

---

(1) P. 100.

perturbations ou variations temporaires de l'inclinaison et de l'intensité, et sans la connaissance de ces variations on ne pouvait espérer de conclusion satisfaisante, relativement à la vraie nature, à la grandeur et à la direction des forces perturbatrices. M. le Dr Lloyd a suppléé ce *desideratum* de la science par l'invention de son magnétomètre pour la force verticale, qui s'est trouvé, lorsqu'on l'a employé avec les soins convenables, à peine inférieur (si tant est qu'il le soit réellement) au magnétomètre bifilaire. L'organisation des observatoires britanniques put ainsi comprendre toutes les données nécessaires à une étude des perturbations accidentelles, soit qu'on dût poursuivre comme auparavant cette étude par des observations simultanées faites aux diverses stations à des époques convenues, soit que, comme cela était suggéré dans le rapport, on dût le faire *par la détermination des lois, relations et dépendances mutuelles des perturbations observées à chaque station d'une manière indépendante et sans aucun concert avec les observateurs des autres stations*. Ainsi, relativement à une classe de phénomènes, le plan britannique était sous un double point de vue une extension du plan de l'Association allemande, mais il comprenait en outre la détermination, par des moyens d'une précision supérieure à tous les moyens précédemment usités, des *valeurs absolues* des trois éléments du magnétisme terrestre et des *changements périodiques ou progressifs* auxquels ils sont sujets; toutefois on demandait d'abord, et avec une insistance que l'expérience ultérieure a pleinement justifiée, qu'on commençât par l'élimination des effets des variations accidentelles et transitoires, comme par un préliminaire nécessaire à toute connaissance exacte et à toute analyse des variations périodiques ou progressives. On faisait encore ressortir l'intérêt prépondérant de la classe des phénomènes qui forme le sujet de la présente communication par la remarque suivante : « La théorie des variations transitoires, disait-on, est

en elle-même un des points les plus intéressants et les plus importants sur lesquels puisse se porter l'attention des personnes qui s'occupent de l'étude du magnétisme, car ces variations sont sans doute intimement liées avec les causes générales de l'action terrestre et nous conduiront probablement à une connaissance de ces causes bien plus parfaite que celle que nous possédons. »

Les instructions contenues dans le rapport fait à la Société Royale sur la disposition et le maniement des appareils destinés à ces diverses études étaient claires, simples et précises. Si on les examine de nouveau, aujourd'hui qu'elles ont rendu les services qu'on en attendait, il est impossible d'en parler autrement que pour en faire l'éloge le plus complet. Mais ces instructions ne se rapportaient qu'à l'exécution des observations elles-mêmes. Tenter de prescrire des méthodes par lesquelles on aurait à tirer d'observations non encore faites des conclusions dont on ne pouvait soupçonner la nature, eût été évidemment prématuré. Cependant, si quelque discussion des résultats ne l'accompagne, la simple publication d'observations non réduites est à peu près sans valeur. Une autorité éminente, dont les opinions exprimées par les instructions de la Société Royale ont été fréquemment rappelées dans la présente communication, a fait justement remarquer que « si un homme n'a pas l'esprit de groupement et de combinaison qui déduit les résultats des observations, il ferait aussi bien de tenir un registre de ses rêves que du temps qu'il fait *ou de tout autre phénomène journalier.* » Il était donc indispensable qu'on essayât de recueillir au moins les premiers fruits d'une entreprise pour laquelle il avait été dépensé une somme si considérable de l'argent de l'État et tant d'efforts individuels; le devoir de faire cet essai pouvait être considéré comme incombant naturellement à la personne qui s'était trouvée chargée de la direction supérieure des observatoires du gouvernement. Les méthodes de discussion et les procédés de

analytiques pour réduire, combiner, éliminer et en général pour obtenir des résultats, étaient nécessairement d'un genre nouveau; c'étaient en réalité des tentatives pour trouver parmi des chemins non fréquentés la route qui pouvait conduire aux lois simples et générales des phénomènes, alors qu'on manquait encore de toute notion préalable de l'origine ou du mode de production de ces phénomènes. Il n'est heureusement pas nécessaire d'empiéter sur le temps et l'attention de la Société pour exposer les méthodes qui ont servi à élucider quelques-unes des questions principales relatives aux orages magnétiques, puisque ces méthodes sont complétement exposées dans les discussions mises en tête des dix gros volumes où l'on a publié les observations des observatoires coloniaux. Je pourrai me borner simplement à mentionner le plus brièvement possible quelques-unes des conclusions qu'on peut supposer les plus propres à éclairer la théorie des phénomènes.

Les résultats de l'extension du système des *jours-époques* au continent américain, à l'hémisphère austral et aux régions tropicales peuvent se résumer en très-peu de mots.

La concordance simultanée des perturbations, que les observateurs allemands avaient reconnu dans les phénomènes de la plus grande partie de l'Europe, a été encore manifeste lorsqu'on a comparé en 1843 les observations des jours-époques de 1840, 1841 et 1842 faites à Prague et à Breslau en Europe, à Toronto et à Philadelphie dans l'Amérique du Nord. La même conclusion est résultée d'une comparaison semblable étendue ultérieurement aux observatoires coloniaux les plus éloignés de l'Europe. L'occurrence des perturbations a toujours semblé fortuite, mais elles se sont caractérisées par des affections communes *au globe entier* simultanément manifestes dans les stations les plus distantes. Lorsqu'on a comparé des stations très-éloignées, par exemple les stations d'Europe avec les stations américaines, ou les stations de l'un ou de l'autre de ces continents avec

la station australienne d'Hobarton (terre de Van-Diemen), il s'est présenté des divergences dans la grandeur des perturbations individuelles, semblables à celles qu'on avait déjà reconnues en comparant les unes aux autres les diverses stations européennes, mais plus fréquentes et plus considérables, allant même quelquefois jusqu'au *changement de sens* de la perturbation. Dans des cas fort nombreux le même élément ou des éléments différents ont été troublés au même instant en Europe et en Amérique: d'autres fois au contraire il y a eu des perturbations, même très-grandes, sur l'un de ces continents, dont aucune trace n'a été visible sur l'autre. On a conclu de là, avec la nouvelle confiance qu'inspire une seconde expérience plus étendue que la première, que diverses forces provenant de diverses sources étaient contemporaines dans leurs actions, et on a été conduit à présumer que le moyen le plus efficace de poursuivre et de mener à bien ces recherches était de tâcher d'analyser les effets produits individuellement dans chaque station et de les résoudre, s'il était possible, dans leurs éléments respectifs.

Les observations horaires, commencées en 1841 et 1842 dans les stations coloniales et continuées pendant plusieurs années, ont fourni les matériaux nécessaires à cette recherche; le premier fruit de leur examen a été de découvrir que les perturbations dont il s'agit, tout accidentelles qu'elles soient quant à l'époque de leur occurrence, quelque irrégulières qu'elles paraissent quand on les considère individuellement, sont néanmoins *dans leurs effets moyens des phénomènes strictement périodiques*, qui suivent pour chaque élément avec chaque lieu, si on prend la moyenne d'un grand nombre de jours, une loi dépendante de l'heure solaire vraie, et qui constituent ainsi une variation moyenne diurne totalement distincte de la variation diurne régulière, dont on peut la séparer par un mode convenable de

réduction. Cette relation des perturbations avec une loi dépendante de l'heure solaire fut la première circonstance connue qui fit penser au soleil comme à leur cause primitive, tandis qu'en même temps une différence dans le *mode* de production de la variation diurne régulière et de la variation diurne perturbatrice semblait indiquée par un fait essentiel : dans la variation perturbatrice, l'heure locale du maximum ou du minimum change (à ce qu'il semble sans limites) d'un méridien à l'autre; la variation régulière est au contraire remarquable par l'uniformité constatée depuis longtemps des heures critiques.

Le premier rapprochement entre les orages magnétiques et l'action solaire considérée comme leur cause principale a été bientôt suivi d'une confirmation beaucoup plus frappante, dans la découverte d'une variation périodique de la grandeur et de la fréquence des orages magnétiques, correspondant exactement pour la durée de la période et coïncidant pour les époques des maxima et des minima avec la variation décennale de la fréquence et du nombre des taches du soleil, que M. Schwab a déduite de ses observations systématiques commencées en 1826 et continuées pendant les années suivantes. La démonstration de la variation décennale des orages magnétiques est fondée sur les observations de quatre observatoires magnétiques séparés par les plus grandes distances, qui s'accordent tous à la donner. Cette correspondance remarquable entre les orages magnétiques et des changements physiques de la photosphère solaire si considérables, qu'on peut de la surface de la terre les voir à l'œil nu, suffit pour mettre fin à toute hypothèse qui assignerait à la cause des perturbations magnétiques une origine locale soit à la surface, soit dans l'atmosphère de notre globe, soit dans le magnétisme terrestre lui-même; elle oblige à les rapporter, à titre de phénomènes cosmiques à l'influence solaire directe, laissant à

l'avenir la solution de la question du *mode* suivant lequel s'exerce cette influence (1).

Nous pouvons regarder comme un premier pas vers cette solution l'attribution des perturbations de la déclinaison à deux forces distinctes qui agissent dans des directions différentes et qui paraissent émaner de foyers différents; les phénomènes de ces variations distinctes (quoique à beaucoup d'égards intimement liés ensemble) présentent les mêmes traits caractéristiques à toutes les stations dont les observations ont été analysées; on en a récemment donné un exemple nouveau dans la discussion des observations de Kew. Une séparation semblable en deux affections indépendantes, présentant chacune ses lois phénoménales propres, est résultée d'une analyse du même genre appliquée aux perturbations de l'inclinaison et de l'intensité magnétique observées dans les stations coloniales; on a ainsi mis en évidence les lois approximatives des effets de six forces distinctes (deux pour chacun des éléments du magnétisme terrestre) qui agissent simultanément dans toutes les parties du globe, et qui indiquent d'une manière certaine

(1) La découverte de la période décennale des orages magnétiques n'a pas été, comme on l'a supposé quelquefois, une découverte fortuite, mais la conséquence d'un procédé d'examen adopté de bonne heure et expressément imaginé pour faire connaître toute période de longue ou courte durée qui pourrait se trouver comprise entre les limites des observations. La période étant décennale et l'époque du minimum tombant à la fin de 1843 ou au commencement de 1844, il a fallu attendre l'époque du maximum pour déterminer la durée précise du cycle. Le maximum a eu lieu en 1848-1849 et les observations de 1850 et 1851 ont montré que la somme totale des perturbations annuelles était de nouveau décroissante comme en 1842 et 1843. La détermination de la proportion relative des perturbations dans des années différentes est un travail assez pénible et qui prend beaucoup de temps; néanmoins dès le mois de mars 1852 j'ai été en état d'annoncer à la Société Royale l'existence d'une variation décennale, établie par le double témoignage des observations de Toronto et de Hobarton; il m'a semblé qu'un fait aussi remarquable ne devait pas être annoncé au public jusqu'à ce qu'il eût été vérifié par des observations complétement indépendantes en deux points très-éloignés du globe.

dans chaque hémisphère terrestre l'existence de deux foyers perturbateurs d'où l'on peut concevoir que procède l'action des forces développées dans notre globe par l'influence solaire. Cette attribution suggérera sans doute aux personnes familières avec les phénomènes du magnétisme terrestre la pensée que les deux centres magnétiques de Halley pourraient être les foyers dont il s'agit ou du moins qu'une connexion intime devrait probablement exister entre ces deux systèmes de points. Les importantes observations que nous devons au zèle du capitaine Maguire et des officiers du vaisseau le *Plover* nous ont fait connaître le cap Barrow comme une localité où les perturbations magnétiques s'offrent à l'observateur avec une intensité qui dépasse de beaucoup les cas ordinaires, ce qui indique la proximité de cette station et de la source ou des sources d'où l'action des forces perturbatrices peut provenir. Or le cap Barrow est situé dans la même région que les deux points qui paraissent être les positions actuelles des deux centres magnétiques septentrionaux de Halley et assez près de tous les deux; il est donc placé de manière qu'on peut le croire exposé à une très-grande influence des forces perturbatrices émanées de ces deux foyers. La fréquence des apparitions de l'aurore boréale au cap Barrow excède également tout ce qui a été observé en d'autres points du globe.

La poursuite ultérieure de ces recherches paraît devoir exiger un travail plus systématique que celui qu'on peut attendre des efforts indépendants du zèle individuel. Des observations semblables à celles de Kew, faites en un petit nombre de stations situées sous les latitudes moyennes de notre hémisphère et distribuées sur des méridiens à peu près équidistants, fourniraient probablement les données nécessaires à la détermination des localités à partir desquelles les perturbations se propagent; elles aideraient à démêler la complication et hâteraient ainsi l'avénement de ce « triomphe de la science » prévu et annoncé par le grand

géomètre de notre époque. Telle était la nature du plan qu'avait préparé la Commission mixte de la Société Royale et de l'Association britannique et qu'on avait soumis au gouvernement avec l'espoir d'obtenir son aide dans l'étendue des possessions de Sa Majesté, et de « maintenir ou perpétuer ainsi notre prétention nationale à développer et perfectionner cette magnifique branche des recherches physiques (John Herschel, *Quarterly Review*, numéro de septembre 1840, page 277). » Ce plan n'avait rien d'excessif. Il était probable que huit ou neuf stations convenablement distribuées sur le contour de notre hémisphère seraient suffisantes. Or nous possédons déjà les observations de Toronto; celles de Kew sont en progrès; des instruments enregistreurs semblables à ceux de Kew sont actuellement vérifiés dans cet observatoire avant d'être mis en usage dans une station établie sur la côte occidentale des Etats-Unis et qui tiendra lieu de la station qu'on avait demandé au gouvernement d'établir dans l'île de Vancouver. Cette station, aussi bien que celle de Key-West sur la côte méridionale des Etats-Unis où des instruments enregistreurs sont déjà à l'œuvre, seront entretenues sous l'autorité et aux frais du gouvernement américain; elles ont été placées l'une et l'autre sous la surveillance de l'habile et infatigable directeur du *Coast Survey*, M. le Dr Alexandre Dallas Bache. L'observatoire russe de Pékin, dont les travaux dignes de confiance sont déjà connus de la Société Royale, a repris, dit-on, ses observations horaires et n'a plus besoin pour donner tous les résultats qu'il peut fournir que d'un appareil pour la force verticale (qu'on pourrait aisément lui envoyer d'Angleterre). Ainsi plus de la moitié des stations nécessaires existe déjà, et il suffirait de compléter les instruments de quelques observatoires russes qui sont situés par les latitudes et longitudes convenables.

Sur une méthode propre à établir expérimentalement la relation qui existe entre le travail mécanique dépensé et la chaleur dégagée dans la compression d'un gaz; par M. William Thomson (1).

Lu à la Société royale d'Édimbourg, le 21 avril 1851.

En vertu des principes de la théorie mécanique de la chaleur, si l'on appelle M la chaleur latente de dilatation et N la chaleur spécifique sous volume constant d'un corps quelconque, dont l'unité de poids occupe le volume v à la température t sous la pression p, on a les deux équations suivantes :

$$\text{(I)} \qquad \frac{dM}{dt} - \frac{dN}{dv} = A\frac{dp}{dt},$$

$$\text{(II)} \qquad \frac{dp}{dt} = \mu M,$$

où A désigne l'inverse de l'équivalent mécanique de la chaleur et μ une fonction de la température qui est la même pour tous les corps, qu'on peut, avec M. William Thomson, appeler *la fonction de Carnot* (2). D'autre part, si le corps passe du volume V au volume V′ sans changer de température, le travail extérieur effectué est évidemment représenté par

$$T = \int_{V}^{V'} p dv,$$

et la quantité de chaleur qu'il faut lui fournir pendant cette opération pour maintenir sa température constante,

(1) *Transactions de la Société royale d'Édimbourg*, t. XX, p. 289.

(2) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVI, p. 118.

est, en vertu de la définition de M,

$$Q = \int_{V}^{V'} M\,dv.$$

En ayant égard à l'équation (II) on déduit facilement de là

$$\text{(III)} \qquad Q = \frac{1}{\mu}\,\frac{dT}{dt}.$$

Cette formule, appliquée aux gaz, conduit à des conséquences remarquables. On a en effet pour un gaz *parfait*, soumis aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac, en appelant α le coefficient de dilatation de l'air, p_0 et v_0 les valeurs de p et de v relatives à la température zéro,

$$(1) \qquad pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t),$$

d'où

$$(2) \qquad T = p_0 v_0 (1 + \alpha t)\,\mathrm{l}.\frac{V'}{V}$$

$$(3) \qquad \frac{dT}{dt} = \alpha p_0 v_0 \mathrm{l}.\,\frac{V'}{V} = \frac{T}{\frac{1}{\alpha} + t},$$

et, par suite,

$$(4) \qquad Q = \frac{T}{\mu\left(\frac{1}{\alpha} + t\right)}.$$

Mais les expériences de Joule ont démontré qu'au moins à la température ordinaire le travail mécanique intérieur qui accompagne la compression ou la raréfaction d'un gaz est insensible, et qu'en conséquence on peut poser

$$Q = AT,$$

et la comparaison de cette relation avec l'équation (4)

donne pour dénominateur [illegible] formule suivante, d'une remarquable simplicité.

$$[illegible]$$

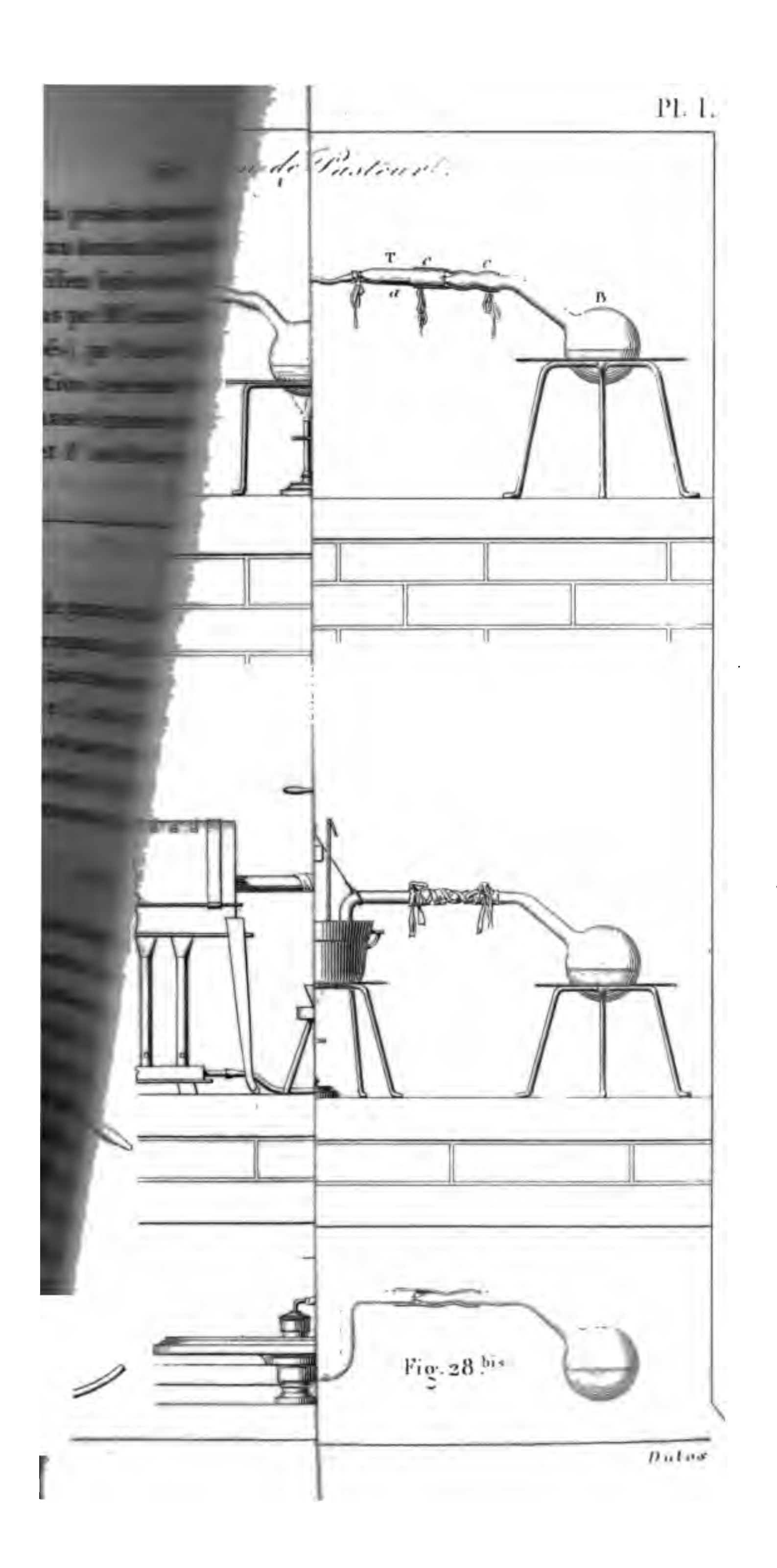
La fonction [illegible] dont la connaissance permettrait de calculer, pour une machine thermique fonctionnant entre des limites de température déterminées, le rapport de la [illegible] à la dépense totale (1), serait donc [illegible] de la chaleur divisé par la température comptée à partir de $-\frac{1}{\alpha}$, c'est-à-dire de $-273°$.

[illegible] de Joule, où les variations de température [illegible] se communiquent à une masse liquide [illegible], ne sont pas très-propres à faire [illegible] d'un travail mécanique intérieur qui [illegible] absolument négligeable. Il serait [illegible] de les répéter à des températures notablement [illegible] températures atmosphériques ordinaires. [illegible] raison on ne peut regarder la [illegible] rigoureusement démontrée, bien [illegible] très-voisine de la vérité.

[illegible] la question, M. Thomson [illegible] suivante.

[illegible] en hélice, communiquant en[illegible] très-étroit, et mis en rapport l'un [illegible] l'autre avec l'atmosphère. [illegible] de compression, un courant [illegible] et par suite de la petitesse [illegible] la pression variera très-[illegible] qu'on pourra dans [illegible] sensiblement con[illegible] peu éloignée de cet orifice. Soit ϖ

(1) [illegible] 3e série, t. XXXVI, p. 190.


de Pasteur.
T
c
c
a
B
Fig. 28. bis
Dulos

liquide et qu'en passant à travers l'orifice O le gaz reviendra à sa température initiale dès qu'il aura atteint la région très-rapprochée de cet orifice où la pression est constante.

Ainsi, si le travail intérieur qui accompagne l'expansion d'un gaz est nul, en s'écoulant au travers d'un orifice étroit réunissant deux tubes de grande longueur où la pression n'est pas la même, un gaz ne doit éprouver aucune variation de température. Cette conséquence de la théorie est susceptible de la vérification la plus délicate au moyen du thermomètre à mercure ou des appareils thermo-électriques. Si elle ne se vérifie pas, on en conclura que le travail intérieur qui accompagne la dilatation du gaz n'est pas négligeable et on pourra, par des déterminations calorimétriques convenables, mesurer la quantité de chaleur qu'il faut communiquer à l'unité de poids du gaz, pour qu'en passant de la pression ϖ à la pression ϖ' à travers l'orifice O, elle conserve sa température initiale. Soit H cette quantité de chaleur. Si le gaz passait du volume u au volume u' en conservant sa température t et soulevant un piston chargé à chaque instant d'une pression égale à $\frac{\varpi u}{v}$, il faudrait, pour le maintenir à la température t, lui communiquer la quantité de chaleur

$$\int_{u}^{u'} M\,dv,$$

et il accomplirait en même temps le travail extérieur

$$\varpi u \, l \frac{u'}{u}.$$

Dans l'expérience au contraire il n'accomplit aucun travail extérieur. Il suffit donc de lui communiquer une quantité de chaleur moindre que la précédente, et telle, que la différence soit précisément égale à l'équivalent calorifique

de cette quantité de travail extérieur. On aura donc

$$(6)\qquad H = \int_u^{u'} M\,dv - A\varpi u\,\mathrm{l}.\,\frac{u'}{u}.$$

Mais en ayant égard à l'équation (II) on a

$$(7)\qquad H = \frac{1}{\mu}\int_u^{u'} \frac{dp}{dt}\,dv - A\,\varpi u\,\mathrm{l}.\,\frac{u'}{u},$$

et comme il s'agit d'un gaz où $\frac{dp}{dt} = \frac{\alpha p_0 v_0}{v}$,

$$(8)\qquad H = \left(\frac{\alpha p_0 v_0}{\mu} - A\varpi u\right)\mathrm{l}.\,\frac{u'}{u};$$

enfin, attendu que $\varpi u = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$,

$$(9)\qquad H = \varpi u\,\mathrm{l}.\,\frac{u'}{u}\left(\frac{\alpha}{\mu(1+\alpha t)} - A\right).$$

On tire de là la valeur de μ :

$$(10)\qquad \mu = \frac{1}{\left(\frac{1}{\alpha} + t\right)\left(A + \frac{H}{\varpi u\,\mathrm{l}.\frac{u'}{u}}\right)}.$$

On peut donc par cette méthode non-seulement reconnaître si la fonction μ a ou n'a pas la forme indiquée par l'équation (5), mais déterminer sa valeur à toute température où il est possible d'effectuer des expériences calorimétriques.

TABLE DES MATIÈRES.

Tome LXIV. (3e Série.)

Pages.

Mémoires sur la Chimie publiés à l'étranger.

Extraits par M. Adolphe WURTZ.

Mémoires sur la Physique publiés à l'étranger.

Extraits par M. VERDET.

PLANCHES.

Pl. I et II. — Mémoire sur les corpuscules organisés qui existent dans l'atmosphère, examen de la doctrine des générations spontanées.

Pl. III et IV. — Analyse chimique fondée sur les observations du spectre.

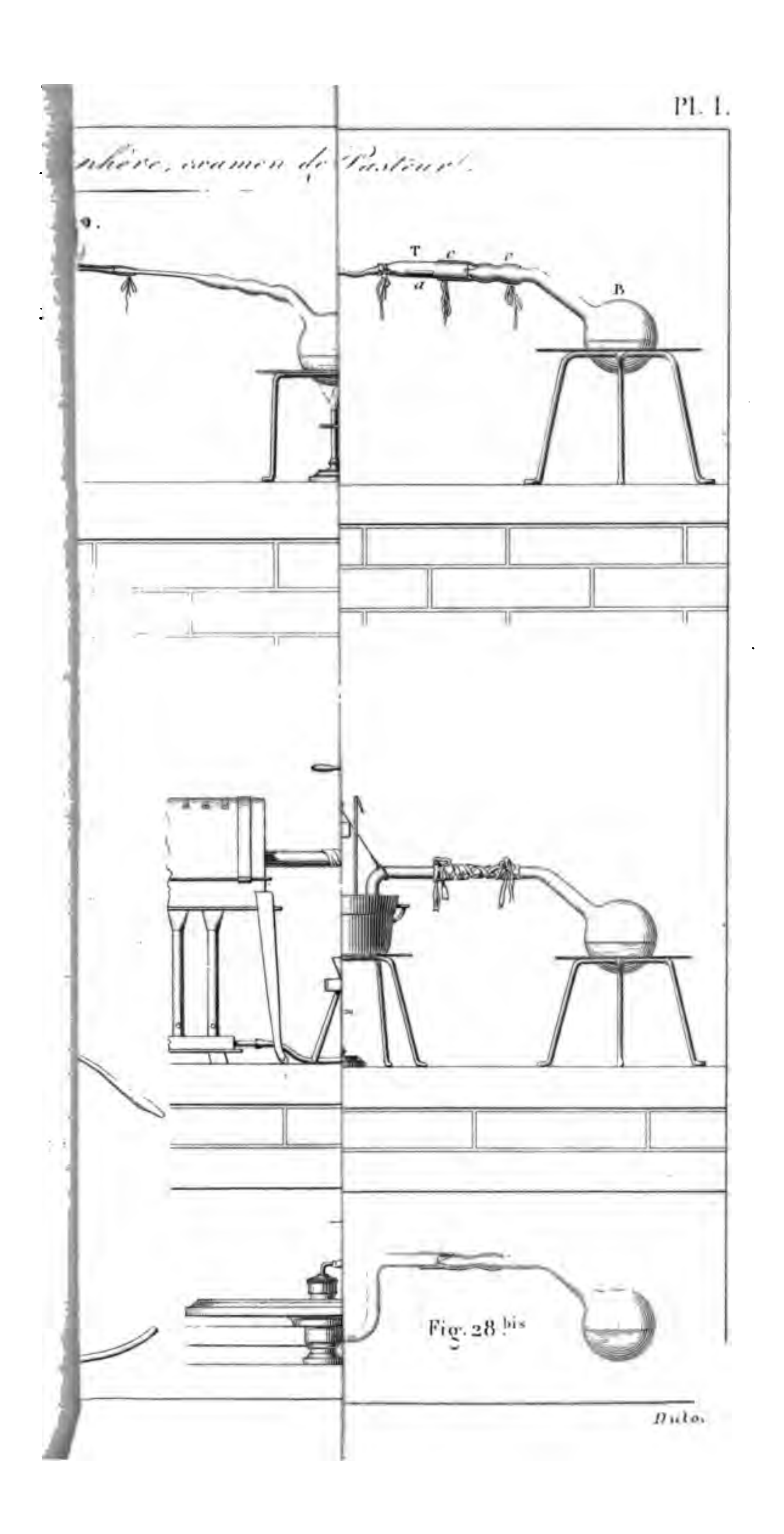
Pl. V. — Mémoire sur les demi-lentilles d'interférence.

ERRATUM.

Page 271, ligne 5 en remontant, *au lieu de* 435 parties, *lisez* 43,5 parties.

FIN DE LA TABLE DU TOME SOIXANTE-QUATRIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
Rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.


Pl. I.
...nhère, examen de Pasteur.
9.
T
c
c
a
B
Fig. 28 bis
Dulos

PLANCHES.

- Mémoire sur les corpuscules organisés qui existent dans
l'at... amen de la doctrine des générations spontanées.

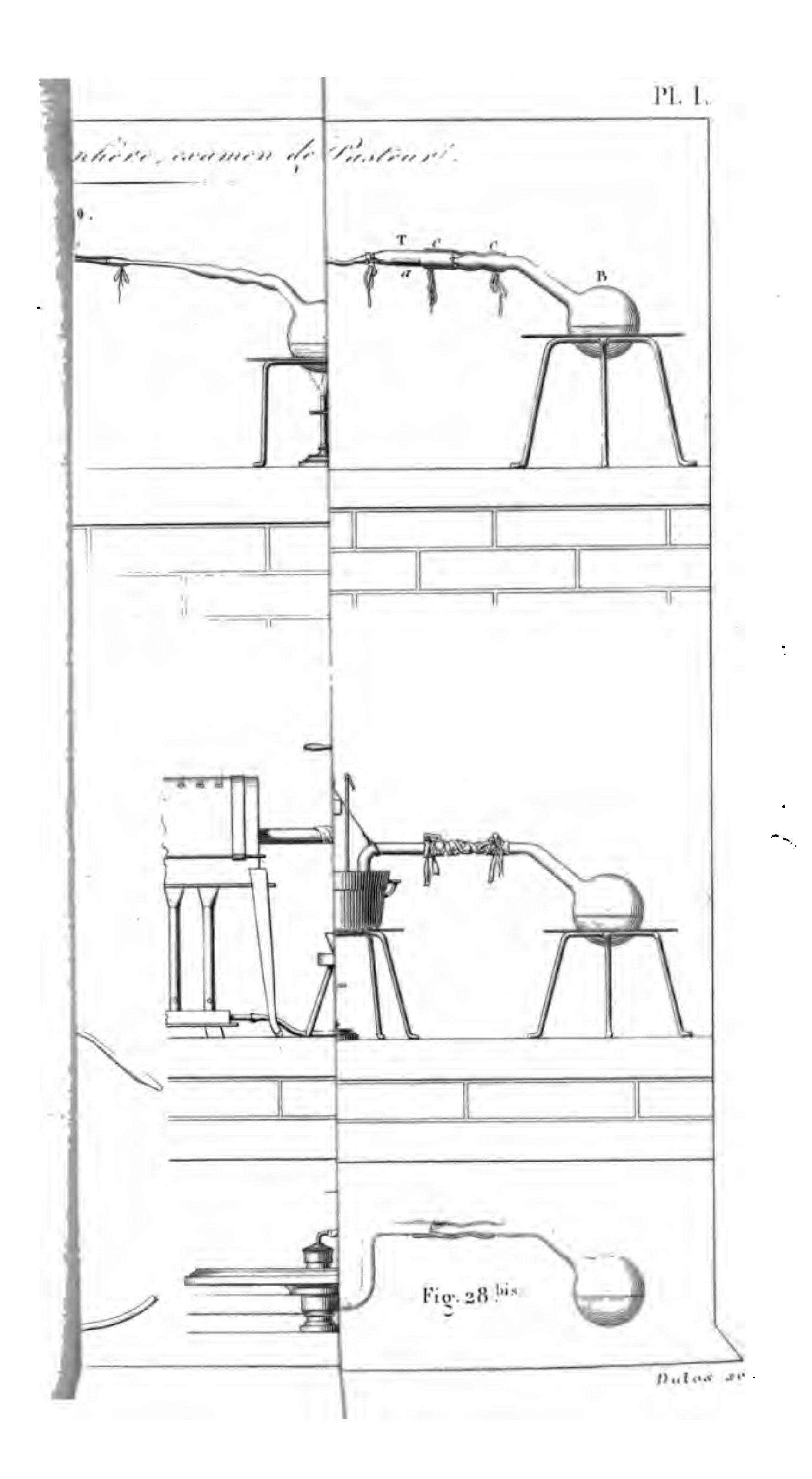
Pl — Analyse chimique fondée sur les observations du spectre.

Pl. V. - moire sur les demi-lentilles d'interférence.

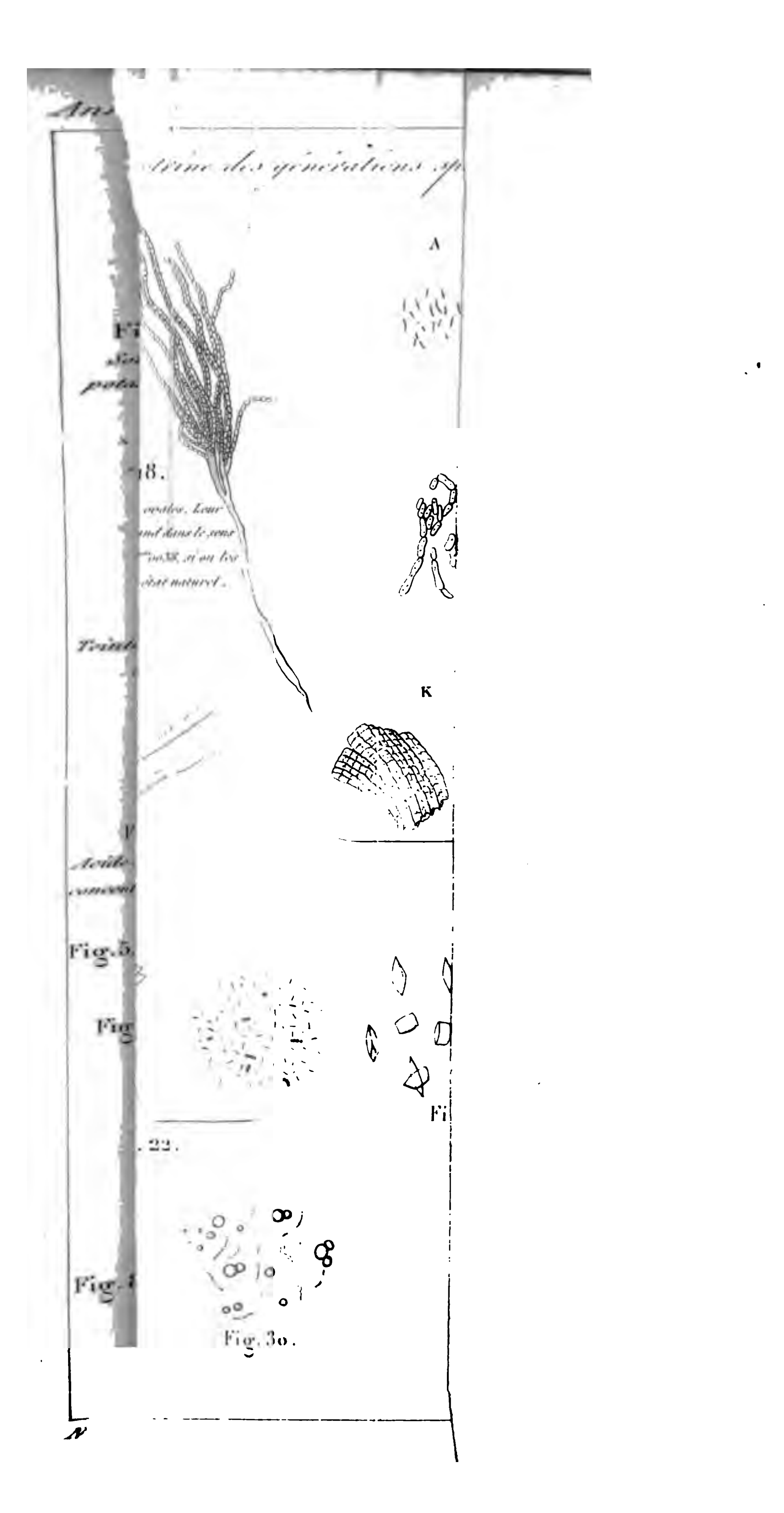
Page 271 435 parties, *lisez* 43,5 parties.

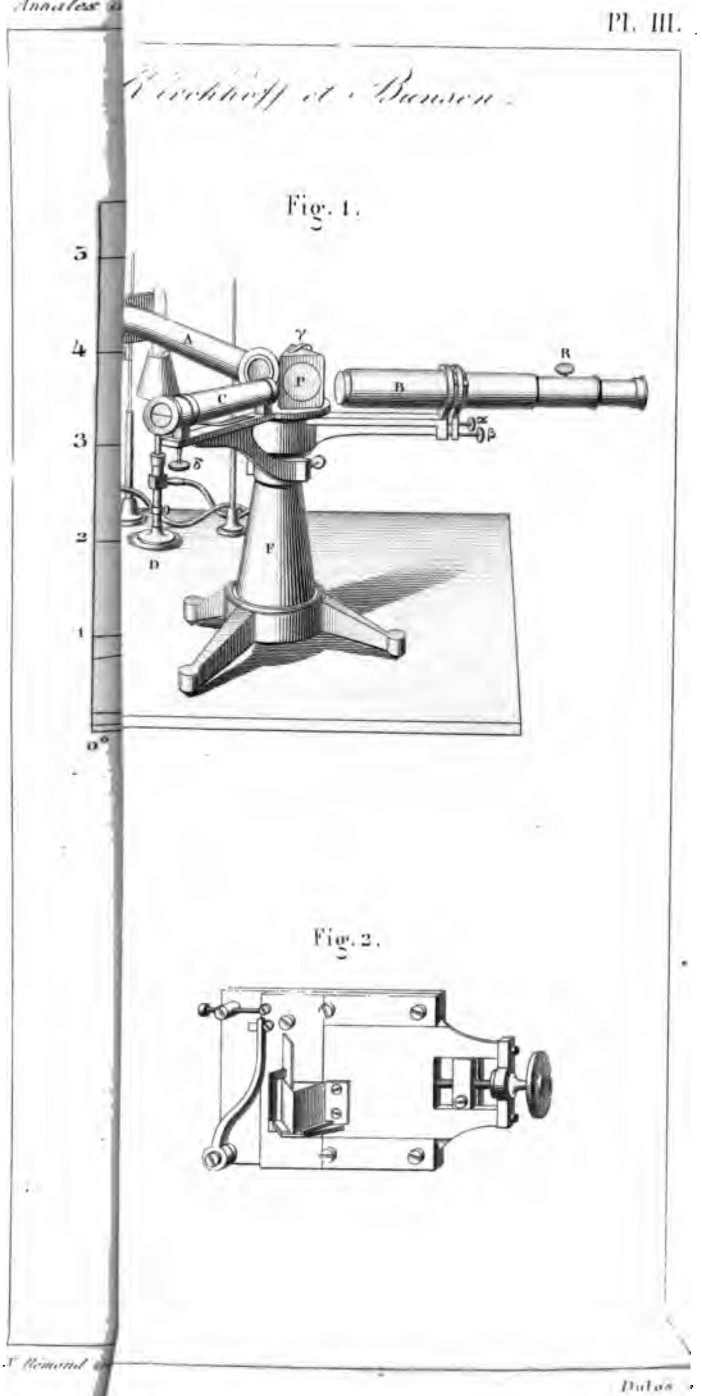
FIN DE LA TABLE DU TOME SOIXANTE-QUATRIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
Rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.


nhère, examen de Pasteur.
T
c
c
a
B
Fig. 28 bis
Dulos sc.




A
K
Fig. 30.


Kirchhoff et Bunsen.
Fig. 1.
5
4
3
2
1
0°
A
γ
P
B
R
C
α
β
δ
D
F
Fig. 2.

